

(51) (19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



(11) (21) (22) (23)

Offenlegungsschrift**23 50 633**

Aktenzeichen:

P 23 50 633.4

Anmeldetag:

9. 10. 73

Offenlegungstag:

17. 4. 75

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Extraktion von Hopfen

(71)

Anmelder:

Haarmann & Reimer GmbH, 3450 Holzminden

(72)

Erfinder:

Bauer, Kurt, Dr.; Findeiß, Helmut, Dipl.-Ing.;
Krempel, Alfred, Dipl.-Chem.; 3450 Holzminden

2350633

H A A R M A N N . + R E I M E R G M B H

Holzminden, den 08. OKT. 1973
Sh/La

Verfahren zur Extraktion von Hopfen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Extraktion von Hopfen, wobei in verschiedenen Fraktionen Extrakte der Neutralstoffe, Bitterstoffe und Gerbstoffe gewonnen werden.

Verfahren zur Gewinnung von Hopfenextrakten sind bekannt (Steiner Hopfen GmbH, Hopfen und Hopfenveredlungsprodukte, Oelde 1970, Seite 414 - 421). Bisher war jedoch eine Gewinnung der in Hopfen enthaltenen Inhaltsstoffe in drei separaten Extrakten, die im einzelnen die brautechnisch wesentlichen Neutral-, Bitter- bzw. Gerbstoffe enthalten, in wirtschaftlicher Weise und nach einer Methode, die Extrakte lieferte, deren Verwendung gesundheitlich unbedenklich erschien, nicht möglich.

Unter dem Begriff "Neutralstoffe" soll die Gruppe der Stoffe verstanden werden, die Einfluß auf den typischen Geruch und Geschmack des mit Hopfen bereiteten Bieres haben und im wesentlichen die im Hopfen enthaltenen ätherischen Öle enthalten. Verbindungen, die in diese Gruppe fallen, sind im wesentlichen Terpene und Sesquiterpene, wie z. B. Humulen, β -Caryophyllen, Farnesen, Myren, weiterhin

Oxyverbindungen, wie z. B. Undecanon-2, Geranylacetat, Methyl-dec-4-enoat und Methyldeca-4,6-dienoat. Weiterhin fällt unter den Begriff der Neutralstoffe die in ihrer Struktur noch nicht aufgeklärte Gruppe der sogenannten "nichtcharakterisierten Weichharze" (Monatschrift. für Brauerei 22, S. 209, (1969)).

Unter dem Begriff "Bitterstoffe" soll die Gruppe der Stoffe verstanden werden, die dem Bier die charakteristisch angenehme Bittere verleihen und im wesentlichen aus Humulon, Cohumulon, Adhumulon, Eupulonen, Colupulon und Adlupulon sowie den oxydativen Abbauprodukten der genannten Stoffe bestehen.

Unter dem Begriff "Gerbstoffe" soll die Gruppe der Stoffe verstanden werden, die im wesentlichen aus Tanninen, Flavonoiden und Catechinen bestehen (M. Dadic et al, J. Inst. Brew 76, 267-280 (1970)).

Es wurde nun ein Verfahren zur Trennung der brautechnisch wesentlichen Inhaltsstoffe des Hopfens gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Neutral-, Bitter- und Gerbstoffe enthaltende Hopfenextrakt-Lösung, welche im folgenden als Primäreextraktlösung bezeichnet wird, zur Gewinnung der Neutralstoffe, der Bitterstoffe und der Gerbstoffe mindestens zwei aufeinanderfolgenden Flüssig-Flüssig-Extraktionen unterwirft, wobei aus der Primäreextraktlösung in einer ersten Extraktionsstufe entweder die Gerbstoffe oder die Neutralstoffe abgetrennt werden und die nach dieser ersten Extraktionsstufe verbleibende Lösung von Neutral- und Bitterstoffen bzw. Gerb- und Bitterstoffen in einer weiteren Extraktionsstufe zur Auftrennung in die Komponenten unterworfen wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zum Beispiel in der Weise durchgeführt werden, daß man die Primäreextraktlösung zwei

aufeinanderfolgenden Flüssig-Flüssig-Extraktionen unterwirft, wobei in einer Extraktionsstufe A die Neutral- und Bitterstoffe von den Gerbstoffen abgetrennt werden und in einer Extraktionsstufe B die Neutralstoffe und die Bitterstoffe getrennt werden.

Dabei kann man so verfahren, daß man das für die Extraktionsstufe A Verwendung findende Extraktionsmittel 1 in seiner Polarität so auf die Lösungsmittelzusammensetzung der Primär-extraktlösung abstimmt, daß in der Extraktionsstufe A eine praktisch vollständige Abtrennung der Bitter- und Neutralstoffe von den Gerbstoffen erreicht wird und weiterhin das für die Extraktionsstufe B Verwendung findende Extraktionsmittel 2 in seiner Polarität so auf die Lösungsmittelzusammensetzung der bei der Extraktionsstufe A verbleibenden Lösung von Bitter- und Neutralstoffe abstimmt, daß in der Extraktionsstufe B eine praktisch vollständige Trennung der Neutralstoffe und der Bitterstoffe erreicht wird.

Für das erfindungsgemäße Verfahren hat es sich beispielsweise als vorteilhaft erwiesen, als Primärextraktlösung eine alkoholische oder alkoholisch-wässrige Lösung zu verwenden, vorzugsweise Gemische niederer aliphatischer Alkohole mit Wasser. Weiterhin ist es auch möglich, als Lösungsmittel für die Primär-extraktlösung Halogenkohlenwasserstoffe mit 1 - 3 Kohlenstoffatomen und bis zu 3 Halogenatomen, vorzugsweise Chloratomen sowie Benzol oder Alkylbenzole mit einer Gesamtkohlenstoffzahl bis zu 8 Kohlenstoffatomen einzusetzen. Bevorzugt werden Primärextrakte eingesetzt, welche als Lösungsmittel Alkohol bzw. Alkohol-Wasser-Gemische, Methylchlorid oder Benzol aufweisen. Besonders bevorzugt sind Methanol und Äthanol bzw. Gemische dieser Alkohole mit Wasser.

Beispielsweise können bei Anwendung von alkoholischen oder alkoholisch-wässrigen Primärextraktlösungen als Extraktionsmittel 1 für die Extraktionsstufe A aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis

10 Kohlenstoffatomen und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe des Benzols und alkyl-substituierter Benzolderivate Verwendung finden, wobei die Neutral- und Bitterstoffe in die Kohlenwasserstoffphase extrahiert werden und die Gerbstoffe in der alkoholisch-wässrigen Phase verbleiben. Der Extrakt aus der Extraktionsstufe A wird danach entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren der Extraktionsstufe B unterworfen, für die als Extraktionsmittel 2 beispielsweise Gemische von niederen aliphatischen Alkoholen und Wasser Verwendung finden können, wobei die Bitterstoffe in die alkoholisch-wässrige Phase extrahiert werden und die Neutralstoffe in der Kohlenwasserstoffphase verbleiben.

Bei dieser Ausführungsform wird entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren die Polarität der Kohlenwasserstoffphase in Bezug zur alkoholisch-wässrigen Phase für die Extraktionsstufe A hinreichend groß gewählt, daß die Neutral- und Bitterstoffe in die Kohlenwasserstoffphase extrahiert werden und für die Extraktionsstufe B relativ zur Extraktionsstufe A soweit erniedrigt, daß in der Extraktionsstufe B die Bitterstoffe aus der Kohlenwasserstoffphase extrahiert werden.

Anstelle von Kohlenwasserstoffen als Extraktionsmittel für Extraktionsstufe A können auch Halogenkohlenwasserstoffe mit 1 bis 3 Kohlenwasserstoffatomen und bis zu 3 Halogenatomen, vorzugsweise Methylenchlorid oder Chloroform eingesetzt werden. Die Extraktionsstufe A erfolgt dabei in völlig analoger Weise unter Ausbildung eines Halogenkohlenwasserstoffextraktes, welcher die Neutral- und Bitterstoffe enthält und welcher zur weiteren Auftrennung in der Extraktionsstufe B mit Gemischen von niederen aliphatischen Alkoholen und Wasser, vorzugsweise mit wässrigem Methanol extrahiert wird.

Bei Anwendung von Primäreextraktlösungen in Benzol oder Alkylbenzolen sowie in Halogenkohlenwasserstoffen finden als Extraktionsstufe A in entsprechender Weise aliphatische Alkohole mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bzw. Gemische dieser Alkohole mit Wasser, bevorzugt Methanol und Äthanol, besonders bevorzugt Methanol, Verwendung, wobei die Gerbstoffe in die alkoholisch

bzw. alkoholisch-wässrige Phase extrahiert werden und die Neutral- und Bitterstoffe in der Kohlenwasserstoff- bzw. Halogenkohlenwasserstoffphase verbleiben. Das Neutral- und Bitterstoffe enthaltende Raffinat aus der Extraktionsstufe A wird danach entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren in der Extraktionsstufe B der Extraktion mit Gemischen von niederen aliphatischen Alkoholen und Wasser unterworfen, wobei im Falle des Vorliegens eines Halogenkohlenwasserstoff-Raffinats vorzugsweise wässriges Methanol als Extraktionsmittel für die Extraktionsstufe B Anwendung findet.

Die Polarität der Kohlenwasserstoff- bzw. Halogenkohlenwasserstoffphase im Verhältnis zu alkoholisch-wässrigen Phase kann einerseits durch Veränderung des Wasser- gehalts der alkoholisch-wässrigen Phase sowie durch die Auswahl des Alkohols beeinflußt werden. So wird beispielsweise die Polarität der alkoholisch-wässrigen Phase bei zunehmendem Wassergehalt sowie bei Wechsel des Alkohols in der Reihenfolge Propanol Äthanol Methanol erhöht, andererseits durch Veränderung der Lösungsmittelzusammensetzung der Kohlenwasserstoffphase, zum Beispiel durch Veränderung des Anteils an cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen oder insbesondere an benzolischen Kohlenwasserstoffen. Beispielsweise wird die Polarität der Kohlenwasserstoffphase mit zunehmendem Anteil an cycloaliphatischen und insbesondere an aromatischen Kohlenwasserstoffen größer.

An Stelle der Änderung der Polarität des für die Extraktionsstufe B Verwendung findenden Extraktionsmittels 2 kann auch bei jeweils gleichen Lösungsmittelsystemen in den Extraktionsstufen A und B das Volumenverhältnis des Extraktes der Extraktionsstufe A zum Extraktionsmittel 2 gegenüber dem entsprechenden Volumenverhältnis, welches in der Extraktionsstufe A Anwendung findet, soweit vermindert werden, daß in der Extraktionsstufe B eine praktisch vollständige Trennung der Neutralstoffe und der Bitterstoffe erreicht wird. Im allgemeinen hat es sich dabei als besonders zweckmäßig erwiesen, dieses Volumenverhältnis in der Extraktionsstufe B

auf mindestens ca. die Hälfte, vorzugsweise auf mindestens ein Drittel des entsprechenden Wertes der Extraktionsstufe A zu vermindern.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann weiterhin in der Weise durchgeführt werden, daß aus der Primäreextraktlösung in einer Extraktionsstufe C zuerst die Neutralstoffe von den Bitter- und Gerbstoffen abgetrennt werden und in der Extraktionsstufe D die Gerbstoffe von den Bitterstoffen trennt werden.

Dabei kann man so verfahren, daß man das für die Extraktionsstufe C Verwendung findende Extraktionsmittel 3 in seiner Polarität so auf die Lösungsmittelzusammensetzung des Primäretraktes abstimmt, daß in der Extraktionsstufe C eine praktisch vollständige Trennung der Neutralstoffe von den Gerb- und Bitterstoffen erreicht wird und weiterhin das für die nachfolgende Extraktionsstufe D Verwendung findende Extraktionsmittel 4 in seiner Polarität so auf die Lösungsmittelzusammensetzung der bei der Extraktionsstufe C verbleibenden Lösung von Bitter- und Gerbstoffen abstimmt, daß in der Extraktionsstufe D eine praktisch vollständige Trennung der Gerbstoffe und der Bitterstoffe erreicht wird.

Beispielsweise hat es sich bei Anwendung einer alkoholisch-wässrigen Primäreextraktlösung als vorteilhaft erwiesen, als Extraktionsmittel 3 für die Extraktionsstufe C aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe des Benzols und alkyl-substituierter Benzolderivate zu verwenden, wobei die Neutralstoffe in die Kohlenwasserstoffphase extrahiert werden und die Bitter- und Gerbstoffe in der alkoholisch-wässrigen Phase verbleiben. Die nach der Extrakt-

tionsstufe C verbleibende alkoholisch-wässrige Phase wird danach entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren der Extraktionsstufe D unterworfen, wobei als Extraktionsmittel 4 aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe des Benzols und alkyl-substituierter Benzol-derivate Verwendung finden können, wobei die Bitterstoffe in die Kohlenwasserstoffphase extrahiert werden und die Gerbstoffe in der alkoholisch-wässrigen Phase verbleiben.

Bei dieser Ausführungsform wird entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren die Polarität der Kohlenwasserstoffphase in Bezug zur alkoholisch-wässrigen Phase für die Extraktionsstufe C gerade so groß gewählt, daß in der Extraktionsstufe C nur die Neutralstoffe aus der alkoholisch-wässrigen Phase extrahiert werden und weiterhin für die Extraktionsstufe D soweit erhöht, daß dann die Bitterstoffe aus der alkoholisch-wässrigen Phase extrahiert werden.

Bei Anwendung von Primäreextraktlösungen in Benzol oder Alkylbenzolen finden als Extraktionsmittel für die Extraktionsstufe C aliphatische Alkohole mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bzw. Gemische dieser Alkohole mit Wasser, bevorzugt Methanol und Äthanol, besonders bevorzugt Methanol, Verwendung, wobei die Gerbstoffe in die alkoholische bzw. alkoholisch-wässrige Phase extrahiert werden und die Neutralstoffe in der Kohlenwasserstoffphase verbleiben. Das Gerbstoff- und Bitterstoffe enthaltende Raffinat aus der Extraktionsstufe C wird danach entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren der Extraktionsstufe D unterworfen.

Bei Anwendung von Primäreextraktlösungen in Halogenkohlenwasserstoffen finden als Extraktionsmittel für die Extraktionsstufe C Methanol bzw. Gemische von Methanol mit Wasser, Verwendung, wobei die Bitter- und Gerbstoffe in die alkoholische bzw. alkoholisch-wässrige Phase extrahiert werden und die Neutralstoffe in der Halogenkohlenwasserstoffphase verbleiben. Das Gerbstoff- und Bitterstoffe enthaltende Raffinat aus der Extraktionsstufe C wird danach entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren der Extraktionsstufe D unterworfen.

Die Polarität der Kohlenwasserstoff- bzw. Halogenkohlenwasserstoffphase im Verhältnis zur alkoholisch-wässrigen Phase kann in entsprechender Weise wie bei den Extraktionsstufen A und B beeinflußt werden.

An Stelle der Änderung der Polarität des für die Extraktionsstufe D verwendung findenden Extraktionsmittels 4 kann auch bei jeweils gleichen Lösungsmittelsystemen in den Extraktionsstufen C und D das Volumenverhältnis des Extraktionsmittels 4 zum Extrakt der Extraktionsstufe C gegenüber dem entsprechenden Volumenverhältnis, welches in der Extraktionsstufe C Anwendung findet, soweit erhöht werden, daß in der Extraktionsstufe D eine praktisch vollständige Trennung der Bitterstoffe und Gerbstoffe erreicht wird. Im allgemeinen hat es sich dabei als besonders zweckmäßig erwiesen, dieses Volumenverhältnis auf das ca. fünffache, vorzugsweise auf das zwanzigfache des entsprechenden Wertes der Extraktionsstufe C zu erhöhen.

Die Bereitung der Primärextraktlösung erfolgt zweckmäßigerweise durch Extraktion von Hopfen mit niederen aliphatischen Alkoholen, insbesondere mit Methanol, Äthanol, Propanol und Isopropanol. Weiterhin kann die Bereitung des Primärextraktes durch Extraktion von Hopfen mit Halogenkohlenwasserstoffen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und bis zu 3 Halogenatomen, bevorzugt Chloratomen sowie mit Benzol und Alkylbenzolen mit einer Gesamtkohlenstoffzahl bis zu 8 Kohlenstoffatomen erfolgen. Als Halogenkohlenwasserstoffe seien beispielsweise genannt: Methylenchlorid, Chloroform, 1,1-Dichloräthan, 1,2-Dichloräthan und 1-Chlorpropan, bevorzugt Methylenchlorid, und als Alkylbenzole seien genannt Toluol, Xylol und Äthylbenzol. Vorzugsweise findet als Extraktionsmittel zur Bereitung der Primärextraktlösung Methanol oder Äthanol Verwendung. Die Extraktion erfolgt in an sich bekannter Weise durch einfache Extraktion (vgl. Steiner Hopfen GmbH, Hopfen und Hopfenveredlungsprodukte, Oelde 1970, Seite 414 - 421) oder z. B. nach dem Prinzip der Karusselextraktion (vgl. Chemiker Zeitung 94, (1970), Seite 56 - 62).

Die Herstellung der Primäreextraktlösung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, kann z. B. mit hand läufigem, getrockneten Rohhopfen als Ausgangsmaterial erfolgen. Selbstverständlich kann man als Ausgangsmaterial ebenso Hopfenpulver, konzentriertes Hopfenpulver bzw. Lupulin sowie wasserhaltigen Frischhopfen in entsprechender Weise verarbeiten.

Weiterhin können auch käufliche Hopfenextrakte, welche Neutral-, Bitter- und Gerbstoffe enthalten, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren getrennt werden. Der käufliche Extrakt wird zu diesem Zweck vor der erfindungsgemäßen Trennung in Alkohol, Benzol oder Alkylbenzolen oder Halogenkohlenwasserstoffen als Lösungsmittel aufgenommen und diese Lösung als Primäreextraktlösung eingesetzt.

Für die praktische Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bieten sich entsprechend der großen Zahl von Variationsmöglichkeiten der Lösungsmittelsysteme, der Volumenverhältnisse von Extraktionsmittel zu extrahierender Phase und der ingenieurmäßigen Auslegung der Extraktoren sehr viele Variationsmöglichkeiten.

Als aliphatische Kohlenwasserstoffe, welche in den Extraktionsmitteln 1, 3 und 4 Verwendung finden können, seien genannt: Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan sowie die Isomeren dieser Verbindungen. Selbstverständlich können auch Gemische dieser Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise eine Fraktion aliphatischer Kohlenwasserstoffe des Siedebereichs von ca. 34 bis 40°C (Pantanfraktion), des Siedebereichs von ca. 65 bis 70°C (Hexanfraktion), des Siedebereichs von ca. 95 bis 100°C (Heptanfraktion), des Siedebereichs von ca. 125 bis 130°C (Octanfraktion), des Siedebereichs von

ca. 145 bis 155°C (Nonanfraktion) oder des Siedebereichs von ca. 170 bis 180°C (Decanfraktion), bevorzugt finden Hexan, Heptan und Octan bzw. die entsprechenden Hexan-, Heptan- und Octanfraktionen Verwendung.

Als cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, welche in den Extraktionsmitteln 1, 3 und 4 Verwendung finden können, seien genannt: Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, sowie durch niedere Alkylgruppen substituierte Derivate dieser Verbindungen, bevorzugt sind Cyclopentan und Cyclohexan.

Als aromatische Kohlenwasserstoffe, welche in den Extraktionsmitteln 1, 3 und 4 Verwendung finden können, sei beispielsweise Benzol, welches gegebenenfalls durch Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Isopropylgruppen ein- oder mehrfach substituiert ist, genannt. Als bevorzugte substituierte Benzolderivate seien Toluol, Äthylbenzol und Xylol genannt.

Als niedere aliphatische Alkohole, welche in der Extraktionsstufe A, B oder C Verwendung finden, seien beispielsweise Methanol, Äthanol, Propanol und Isopropanol genannt, bevorzugt sind Methanol und Äthanol genannt.

Für die Extraktionsstufe A bzw. C nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise eine alkoholisch-wässrige, besonders bevorzugt eine methanolisch- oder äthanolisch-wässrige Primärextraktlösung eingesetzt und der Wassergehalt dieser Primärextraktlösung auf ca. 5 bis 70 Vol.-%, vorzugsweise auf ca. 5 bis 40 Vol.-%, besonders bevorzugt auf ca. 5 bis 30 Vol.-% eingestellt.

Bei der Durchführung der Extraktionsstufe A kann man zweckmäßigerverweise so verfahren, daß man die alkoholisch-wässrige Primäreextraktlösung mit einem Extraktionsmittel 1 extrahiert, welches aus einem Gemisch aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen oder mit aromatischen Kohlenwasserstoffen besteht. Bevorzugt sind Gemische mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wobei als aromatische Kohlenwasserstoffe vorzugsweise Benzol, Toluol oder Xylol Verwendung finden.

Dabei hat es sich beispielsweise für die Extraktionsstufe A als vorteilhaft erwiesen, den Wassergehalt der alkoholisch-wässrigen Phase auf ca. 10 bis 40 Vol.-% einzustellen und den Gehalt des Extraktionsmittels 1 an aromatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen bevorzugt auf ca. 10 bis 60 Vol.-% einzustellen. Beispielsweise kann man bei einem Wassergehalt der alkoholischen Primäreextraktlösung von ca. 10 Vol.-% als Extraktionsmittel 1 ein Kohlenwasserstoffgemisch verwenden, dessen Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen bevorzugt ca. 20 bis 60 Vol.-% beträgt, bei einem Wassergehalt von ca. 20 Vol.-% bevorzugt ca. 20 bis 40 Vol.-% und bei einem Wassergehalt von ca. 30 Vol.-% bevorzugt ca. 10 bis 30 Vol.-%.

Bei Anwendung von Primäreextraktlösung mit Benzol oder Alkylbenzolen sowie Halogenkohlenwasserstoffen als Lösungsmittel werden diese in entsprechender Weise mit Alkohol oder Alkohol-Wasser-gemischen, vorzugsweise Methanol bzw. Äthanol, besonders bevorzugt mit Methanol als Extraktionsmittel extrahiert, wobei vorzugsweise Alkohol-Wasser-Gemische mit einem Wassergehalt von ca. 10 - 40 Vol.-%, besonders bevorzugt ca. 20 bis 40 Vol.-%, Anwendung finden.

Für die Extraktionsstufe A ist das Volumenverhältnis von Kohlenwasserstoffphase zur alkoholisch-wässrigen Phase in weiten Grenzen variierbar und liegt aus wirtschaftlichen Gründen im Bereich von

ca. 1 bis 10. Bevorzugt werden Volumenverhältnisse von ca. 1 bis 4 eingehalten. Bei Verwendung von Primäreextraktlösungen mit Halogenkohlenwasserstoffen liegt das Volumenverhältnis von Halogenkohlenwasserstoffphase zu alkoholisch-wässrigen Phase im allgemeinen im Bereich von ca. 0,1 bis 2, bevorzugt von ca. 0,2 bis 1,5.

Zur Durchführung der Extraktionsstufe B kann man so vorgehen, daß man die aus der Extraktionsstufe A hervorgehende Kohlenwasserstoff- bzw. Halogenkohlenwasserstoff-Phase in ihrer Lösungsmittelzusammensetzung entweder unverändert oder im Rahmen der für die Extraktionsstufe B Anwendung findenden Mischungen verändert der Extraktionsstufe B zuführt.

Im allgemeinen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, für die Extraktionsstufe B nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Extraktion eine Kohlenwasserstoffphase einzusetzen, welche aus aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen besteht und gegebenenfalls einen Gehalt an cycloaliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen aufweist, der unter ca. 50 Vol.-%, bevorzugt unter ca. 40 Vol.-% liegt.

Als Extraktionsmittel 2 finden im allgemeinen Alkohol/Wasser-Gemische Anwendung, wobei der Wassergehalt des Extraktionsmittels zweckmäßigerweise im Bereich von ca. 10 bis 30 Vol.-% liegt.

Dabei hat es sich beispielsweise für die Extraktionsstufe B als besonders vorteilhaft erwiesen, von einer Kohlenwasserstoffphase auszugehen, die ca. 0 bis 30 Vol.-% an cycloaliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen enthält, und den Wassergehalt des Extraktionsmittels 2 auf ca. 10 bis 20 Vol.-%, besonders bevorzugt ca. 10 Vol.-% einzustellen. Beispielsweise hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die

- 13 -

Kohlenwasserstoffphase bei einem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen von ca. 10 bis 30 Vol.-% mit einem Extraktionsmittel 2 zu extrahieren, das einen Wassergehalt von ca. 10 Vol.-% aufweist oder bei einem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen von 0 bis 10 Vol.-% mit einem Extraktionsmittel 2, das einen Wassergehalt von ca. 20 Vol.-% aufweist.

Das Volumenverhältnis von Kohlenwasserstoffphase zu Extraktionsmittel 2 ist in weiten Grenzen variierbar und liegt aus wirtschaftlichen Gründen im allgemeinen bei ca. 0,1 bis 1,0. Bevorzugt werden Volumenverhältnisse von ca. 0,1 bis 0,6.

Beim Vorliegen einer Halogenkohlenwasserstoffphase zur weiteren Extraktion in der Extraktionsstufe B hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Halogenkohlenwasserstoffphase mit wässrigem Methanol, welches einen Wassergehalt von ca. 30 bis 40 Vol.-% aufweist, zu extrahieren und das Volumenverhältnis von Halogenkohlenwasserstoffphase zur alkoholisch-wässrigen Phase bevorzugt im Bereich von ca. 0,05 bis 0,2, bevorzugt von ca. 0,05 bis 0,1 einzuhalten.

Es hat sich gezeigt, daß es zur Trennung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zweckmäßig ist, das Volumenverhältnis von Kohlenwasserstoff- bzw. Halogenkohlenwasserstoffphase zur alkoholisch-wässrigen Phase in der Extraktionsstufe B gegenüber der Extraktionsstufe A auf mindestens ca. die Hälfte, vorzugsweise auf mindestens ein Drittel zu vermindern.

Die für die Extraktionsstufe B Anwendung findenden Bedingungen, insbesondere der Wassergehalt der alkoholisch-wässrigen Phase bzw. Aromaten- und Cycloaliphaten-Gehalt der Kohlenwasserstoffphase werden zweckmäßigerweise auf die in der Extraktionsstufe A vorgewählten Bedingungen abgestimmt, so daß die Kombination der Extraktionsstufen A und B im Rahmen der bevorzugten Bedingungen mit möglichst geringem Aufwand erfolgen kann.

- 14 -

Demnach kann die praktische Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt in der Weise erfolgen, daß man in die Extraktionsstufe A eine gegebenenfalls durch Wasserzugabe auf einen Wassergehalt von etwa ca. 10 bis 30 Vol.-% gebrachte alkoholisch-wässrige Primärextraktlösung einsetzt und als Extraktionsmittel 1 Gemische eines aliphatischen Kohlenwasserstoffes mit 10 bis 60 Vol.-% eines aromatischen Kohlenwasserstoffes verwendet, wobei bei einem Volumenverhältnis der Kohlenwasserstoffphase zur alkoholisch-wässrigen Phase von ca. 1 bis 10 extrahiert wird. In der nachfolgenden Extraktionsstufe B extrahiert man die aus der Extraktionsstufe A hervorgehende Kohlenwasserstoffphase mit einem Extraktionsmittel 2, welches einen ca. 10 bis 30 Vol.-% Wasser enthaltenden niederen aliphatischen Alkohol darstellt. Dabei wird bevorzugt das Volumenverhältnis der Kohlenwasserstoffphase zur alkoholisch-wässrigen Phase gegenüber der Extraktionsstufe A auf mindestens die Hälfte, **bevorzugt auf mindestens ca. ein Drittel erniedrigt und ein Volumenverhältnis von ca. 0,1 bis 1 eingehalten.**

Dabei kann man in der Extraktionsstufe B bei gleichen Lösungsmittelsystemen in den Extraktionsstufen A und B nur das Volumenverhältnis von Kohlenwasserstoffphase zur alkoholisch-wässrigen Phase vermindern, wobei bevorzugt eine Verminderung auf ca. ein Fünftel bis ein Zehntel des entsprechenden Wertes der Extraktionsstufe A erfolgt.

Es hat sich weiterhin als besonders vorteilhaft erwiesen, in der Extraktionsstufe B entweder
 a) bei gleicher Lösungsmittelzusammensetzung der Kohlenwasserstoffphase in den Extraktionsstufen A und B den Wassergehalt

. 15 .

des Extraktionsmittels 2 gegenüber dem Wassergehalt der alkoholisch-wässrigen Phase aus der Extraktionsstufe A um ca. 10 bis 20 Vol.-% zu vermindern, oder

b) bei gleichem Wassergehalt der Primäreextraktlösung bzw. des Extraktionsmittels 2 den Gehalt der Kohlenwasserstoffphase an aromatischen und/oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen durch Zugabe eines aliphatischen, 5 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Kohlenwasserstoffs auf ca. 5 bis 20 Vol.-% zu vermindern.

Selbstverständlich können die vorgenannten Maßnahmen a und b auch kombiniert werden.

Bei der Durchführung der Extraktionsstufe C kann man zweckmäßigerweise so verfahren, daß man die alkoholisch-wässrige Primäreextraktlösung mit einem Extraktionsmittel extrahiert, welches aus den genannten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen besteht.

Beispielsweise hat es sich für die Extraktionsstufe C als vorteilhaft erwiesen, den Wassergehalt der Primäreextraktlösung auf ca. 5 bis 30 Vol.-%, vorzugsweise auf ca. 10 bis 20 Vol.-% einzustellen und als Extraktionsmittel einen aliphatischen Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch eines aliphatischen Kohlenwasserstoffes mit alicyclischen oder vorzugsweise aromatischen Kohlenwasserstoffen zu verwenden. Der Gehalt des Extraktionsmittels 3 an cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen kann z. B. im Bereich von ca. 0 und 50 Vol.-%, vorzugsweise im Bereich von ca. 0 und 30 Vol.-% liegen.

16.

Bei Verwendung von Primäreextraktlösungen mit Benzol oder Alykl-benzolen sowie Halogenkohlenwasserstoffen als Lösungsmittel findet selbstverständlich in entsprechender Weise ein Alkohol-Wasser-Gemisch als Extraktionsmittel Anwendung, wobei vorzugsweise Methanol- oder Äthanol-Wasser-Gemische besonders bevorzugt Methanol-Wasser-Gemische mit einem Wassergehalt von ca. 10 bis 40 Vol.-% Verwendung finden.

Das Volumenverhältnis von Extraktionsmittel 3 zur alkoholisch-wässrigen Phase ist in weiten Grenzen variierbar und liegt aus wirtschaftlichen Gründen im allgemeinen im Bereich von ca. 0,1 bis 1. Bevorzugt werden Volumenverhältnisse von ca. 0,2 bis 0,6 eingehalten.

Zur Durchführung der Extraktionsstufe D kann man so vorgehen, daß man die aus der Extraktionsstufe C hervorgehende alkoholisch-wässrige Phase in ihrem Wassergehalt entweder unverändert oder im Rahmen der für die Extraktionsstufe D Anwendung findenden Mischungen verändert der Extraktionsstufe D zuführt.

Für die Extraktionsstufe D hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den Wassergehalt der alkoholisch-wässrigen Phase auf ca. 10 bis 40 Vol.-%, bevorzugt ca. 10 bis 30 Vol.-% einzustellen und ein aliphatische und/oder cycloaliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe enthaltendes Extraktionsmittel 4 zu verwenden. Beispielsweise hat es sich bei Verwendung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen als Extraktionsmittel 4 als zweckmäßig erwiesen, die zu extrahierende alkoholisch-wässrige Phase auf ca. 10 bis 20 Vol.-% einzustellen. Vorzugsweise finden Gemische von aliphatischen mit cycloaliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen Anwendung, wobei besonders bevorzugt Gemische mit aromatischen Kohlenwasserstoffen angewendet werden. Der Gehalt solcher Gemische

- 17 -

an aromatischen Kohlenwasserstoffen kann im allgemeinen zwischen ca. 0 und 90 Vol.-% betragen, vorzugsweise ca. 10 bis 50 Vol.-%.

Das Volumenverhältnis von Extraktionsmittel 4 zur alkoholisch-wässrigen Phase ist in weiten Grenzen varierbar und liegt aus wirtschaftlichen Gründen im allgemeinen im Bereich von ca. 1 und 10. Bevorzugt werden Volumenverhältnisse von ca. 1 bis 4 eingehalten.

Es hat sich gezeigt, daß es zur Trennung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zweckmäßig ist, daß Volumenverhältnis von Kohlenwasserstoffphase zur alkoholisch-wässrigen Phase in der Extraktionsstufe D gegenüber der Extraktionsstufe C um mindestens das ca. fünffache, vorzugsweise mindestens um ca. das zwanzigfache zu erhöhen.

Für die praktische Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man demnach bevorzugt so vorgehen, daß man in der Extraktionsstufe C eine gegebenenfalls durch Zugabe von Wasser auf einen Wassergehalt von ca. 10 bis 20 Vol.-% gebrachte alkoholisch-wässrige Primäreextraktlösung und als Extraktionsmittel 3 einen aliphatischen Kohlenwasserstoff gegebenenfalls im Gemisch mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff verwendet, wobei bei einem Volumenverhältnis von Kohlenwasserstoffphase zur alkoholisch-wässrigen Phase von ca. 0,1 bis 1 extrahiert wird. In der nachfolgenden Extraktionsstufe D extrahiert man die aus der Extraktionsstufe C hervorgehende alkoholisch-wässrige Phase mit einem Extraktionsmittel 4, welches aus einem Gemisch von aliphatischen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, das ca. 10 bis 50 Vol.-% an aromatischen Kohlenwasserstoffen enthält, besteht. Dabei wird bevorzugt das Volumenverhältnis der Kohlenwasserstoffphase zur alkoholisch-wässrigen Phase gegenüber der Ex-

- 18 .

traktionsstufe C auf mindestens das ca. fünf- bis ~~mind st ns~~ das ca. zwanzigfache erhöht und in Volumenverhältnis von ca. 1 bis 10 eingehalten.

Dabei kann man in der Extraktionsstufe D bei gleichen Lösungsmittelsystemen in den Extraktionsstufen C und D nur das Volumenverhältnis von Kohlenwasserstoffphase zur alkoholisch-wässrigen Phase erhöhen, wobei bevorzugt eine Erhöhung auf das ca. fünf- bis zehnfache des entsprechenden Wertes der Extraktionsstufe C erfolgt.

Es hat sich weiterhin als besonders vorteilhaft erwiesen, in der Extraktionsstufe D

- a) bei gleichem Wassergehalt der alkoholisch-wässrigen Phase der Extraktionsstufen C und D den Gehalt der als Extraktionsmittel 4 Verwendung findenden Kohlenwasserstoffphase an aromatischen Kohlenwasserstoffen um ca. 10 bis 20 Vol.-% zu erhöhen oder
- b) bei gleicher Lösungsmittelzusammensetzung der Kohlenwasserstoffphase der Extraktionsstufen C und D den Wassergehalt der alkoholisch-wässrigen Phase gegenüber dem Wassergehalt der wässrig-alkoholischen Phase aus der Extraktionsstufe C um ca. 5 bis 20 Vol.-% zu erhöhen.

Selbstverständlich können die vorgenannten Maßnahmen a und b auch kombiniert angewandt werden.

Die Flüssig-Flüssig-Extraktionen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden mit Hilfe von an sich bekannten Extraktionsmethoden durchgeführt. So können die einzelnen Extraktionsstufen z. B. durch Schütteln in Scheidetrichtern, mit Hilfe von Mischer-Abscheider-Systemen, ferner durch Gegenstromextraktion in Kolonnen ohne Rührer, wie z. B. Extraktions-Sprühtürme oder Extraktionstürme mit oder ohne Füllkörper

. 19.

oder durch Gegenstromextraktion in Kolonnen mit Rührern, wie z. B. Scheibel-Kolonnen oder RDC-Kolonnen (= rotating disk contactor) oder mit Hilfe von Extraktionszentrifugen durchgeführt werden. Für den kontinuierlichen Betrieb haben sich Siebboden-Pulsationskolonnen oder RDC-Kolonnen als besonders vorteilhaft erwiesen.

Die Extraktions-Temperatur für die einzelnen Extraktionsstufen ist in weiten Grenzen variabel. Aus praktischen Gründen arbeitet man im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0 und 50°C, bevorzugt bei Temperaturen zwischen 5 und 30°C. Die Extraktionen werden aus praktischen und wirtschaftlichen Gründen im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt, jedoch ist prinzipiell auch ein Arbeiten, z. B. bei Verwendung von besonders niedrig siedenden Extraktionsmitteln, bei Überdruck möglich.

Aus den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnenen alkoholisch-wässrigen Lösungen bzw. Kohlenwasserstofflösungen bzw. Halogenkohlenwasserstofflösungen lassen sich die Neutral-, Bitter- und Gerbstoffe in üblicher Weise, z.B. im Rotationsverdampfer, Fallfilmverdampfer und Dünnschichtverdampfer vom Lösungsmittel befreien.

Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens mit Hilfe von Gegenstromextraktions-Kolonnen für die Kombination der Extraktionsstufen A und B wird durch das Fließschema in Figur 1 erläutert: Durch Leitung 1 wird die Primär-extraktlösung in die Extraktionskolonne A geleitet. In der Kolonne A erfolgt die Extraktionsstufe A, wobei im Gegenstrom das Extraktionsmittel 1 durch Leitung 2 (Kohlenwasserstoffphase) der Kolonne A zugeführt wird und ein alkoholisch-wässriges Lösungsmittelgemisch, das der Lösungsmittelzusammensetzung der Primärextraktlösung entspricht, durch Leitung 3 am Kopf der Kolonne A zugeführt wird.

- 40 -

Die Gerbstoffe verbleiben in der alkoholisch-wässrigen Phase und werden aus dem Sumpf der Kolonne A durch Leitung 4 entnommen. Die Bitter- und Neutralstoffe gelangen in den Extrakt und werden am Kopf der Kolonne A über Leitung 5 entnommen und der Kolonne B zugeführt.

In der Kolonne B erfolgt die Extraktionsstufe B, wobei das Extraktionsmittel 2 (Gemisch Alkohol/Wasser) durch Leitung 7 zugeführt wird. Über Leitung 6 wird ein Kohlenwasserstoff bzw. ein Kohlenwasserstoffgemisch zugeführt, welches in der Lösungsmittelzusammensetzung der zu extrahierenden Kohlenwasserstoffphase entspricht.

Die Bitterstoffe werden in alkoholisch-wässriger Lösung der Kolonne B über Leitung 9 entnommen. Die Neutralstoffe verbleiben in der Kohlenwasserstoffphase und werden der Kolonne B über Leitung 8 entnommen.

Weiterhin wird durch das Fließschema in Figur 2 eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens für die Kombination der Extraktionsstufen C und D erläutert:

Durch Leitung 11 wird die alkoholisch-wässrige Primärextraktlösung in die Extraktionskolonne C geleitet. In der Kolonne C erfolgt die Extraktionsstufe C, wobei im Gegenstrom das Extraktionsmittel 3 durch Leitung 12 (Kohlenwasserstoffphase) in den Sumpf der Kolonne C zugeführt wird und ein Lösungsmittelgemisch, das der Lösungsmittelzusammensetzung der Primärextraktlösung entspricht, durch Leitung 13 am Kopf der Kolonne C zugeführt wird.

Die Bitter- und Gerbstoffe verbleiben in der alkoholisch-wässrigen Phase und werden aus der Kolonne C durch Leitung 14 entnommen. Die Neutralstoffe gelangen in den Extrakt und

- d1 .

werden am Kopf der Kolonne C über Leitung 15 entnommen und der Kolonne D zugeführt.

In der Kolonne D erfolgt die Extraktionsstufe D, wobei das Extraktionsmittel 4 (Kohlenwasserstoffgemisch) durch Leitung 16 zugeführt wird. Über Leitung 17 wird ein Alkohol-Wasser-Gemisch zugeführt, welches der Lösungsmittelzusammensetzung der zu extrahierenden alkoholisch-wässrigen Phase entspricht.

Die Bitterstoffe werden in die Kohlenwasserstoffphase extrahiert. und werden der Kolonne D über Leitung 18 entnommen. Die Gerbstoffe werden in alkoholisch-wässriger Lösung der Kolonne D über Leitung 19 entnommen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Extrakte können für die Bereitung von Bier eingesetzt werden. Man kann die Extrakte z.B. in Form der bei den einzelnen Extraktionsstufen erhaltenen alkoholischen Lösungen einsetzen oder bevorzugt nach Abdampfen des Lösungsmittels. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Extrakte bieten den Vorteil, daß die einzelnen Extrakte, welche in ihrer Gesamtheit alle für den Brauprozess wesentlichen Inhaltsstoffe enthalten, in genau definierter Menge und in verschiedenen Phasen des Brauprozesses bei der Bereitung von Bier eingesetzt werden können. Somit läßt sich verhindern, daß die Inhaltsstoffe während des Brauprozesses in ihrer Wirkung nachteilig beeinflußt werden. Beispielsweise erreicht man durch zeitlich getrennte Zugabe von Bitter- und Neutralstoffextrakt die Hopfen-Aromatisierung bei voller Ausnutzung der Bitterstoffe.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet weiterhin den Vorteil, daß dieses Trennverfahren im Gegensatz zu anderen Trennverfahren, wie z. B. Wasserdampfdestillation oder Fällung, äußerst produkt-schonend erfolgt, weil weder mit höheren Temperaturen noch in Gegenwart von Salzen, Säuren oder Alkalien gearbeitet wird,

- dd.

so daß die teilweise sehr empfindlichen Inhaltsstoffe des Hopfens nicht verändert werden. Weiterhin gelangen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren keine hopfenfremden Stoffe in die Extrakte, so daß die Anwendung der Extrakte für die Bereitung von Bier gesundheitlich unbedenklich ist.

Es ist als ausgesprochen überraschend anzusehen, daß die Hopfeninhaltsstoffe, die ein komplexes Gemisch aus den verschiedenartigsten Verbindungen darstellen, sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch eine Folge von Extraktionen in die drei charakteristischen Gruppen von Neutral-, Bitter- und Gerbstoffen auftrennen lassen.

Das Verfahren begründet einen wesentlichen technischen Fortschritt durch die Ermöglichung völlig neuer Techniken bei der Bierbereitung. Durch die zeitlich und mengenmäßig reproduzierbare Zudosierung der drei Extrakte beim Brauvorgang werden sehr viele Variationsmöglichkeiten erschlossen.

- 43.

Beispiel 1

Zur Herstellung einer Primäreextraktlösung wurden 35 kg Hopfen der Sorte Hallertauer Mittelfrüh 1970, der in Form von handelsüblichem Preßhopfen vorlag und zum Zeitpunkt der Verarbeitung insgesamt 3 Monate lang gelagert worden war, mit 80 kg Methanol extrahiert. Zu diesem Zweck wurde der Hopfen zerkleinert, in 4 Teilmengen zu je 8,75 kg. in 4 zylindrische Extraktionssäulen gefüllt und mit dem Lösungsmittel perkoliert.

Diese Perkolation wurde so durchgeführt, daß das gesamte Lösungsmittel auf die erste Säule gegeben und die ablaufende Lösung nacheinander in 10 gleichen Volumenteilen aufgefangen wurde. Gleichzeitig wurde nach Zugabe des gesamten Lösungsmittels noch soviel Lösungsmittel zusätzlich auf die Säule gegeben, wie der Hopfen als gebundene Lösung zurückhält, so daß das Volumen der unten abgelaufenen Lösung dem Volumen des oben zugesetzten, gesamten Lösungsmittels gleich war. Die so erhaltenen 10 gleichen Volumenteile wurden, beginnend mit dem zuerst abgelaufenen Lösungsanteil, nacheinander auf die nächste Säule aufgegeben. Nach Zugabe aller 10 Teilmengen aus der ersten Säule auf die zweite Säule wurde wiederum auf die zweite Säule soviel zusätzliches Lösungsmittel gegeben, wie der Hopfen als gebundene Lösung zurückhält, so daß das Volumen der unten abgelaufenen Lösung dem Volumen der oben zugesetzten Lösung gleich ist. Mit den übrigen Säulen wurde analog verfahren.

Aus der 4. Säule wurden 112,2 l Primäreextraktlösung mit einem Gewicht von 93,7 kg erhalten, die 9,65 kg Hopfenextrakt entsprechend 10,2 Gew.% und 4,05 kg Wasser, entsprechend 4,32 Gew.-%, enthielt. 9,65 kg Hopfenextrakt entsprach in einer Extraktionsausbeute von 27,6 % (bezogen auf eingesetzten Hopfen). 5,64 kg (58,5 %) dieses Extraktes war in n-Hexan

-24-

löslich. Dieser n-hexanlösliche Teil enthält die Bitter- und Neutralstoffe. 4,01 kg (41,5 %) war in n-Hexan unlöslich. Dieser n-hexanunlösliche Teil enthält die Gerbstoffe.

Beispiel 2

Zur Herstellung einer Primäreextraktlösung wurden 50 kg Hopfen der Sorte Tettnanger 1971, der in Form von nicht gepréßtem Ballenhopfen vorlag und zum Zeitpunkt der Verarbeitung insgesamt 5 Monate lang gelagert worden war, mit 61,28 kg Methanol extrahiert. Zu diesem Zwecke wurde der Hopfen zerkleinert, in 6 Teilmengen zu je 8,33 kg in 6 zylindrische Extraktionssäulen gefüllt und mit dem Lösungsmittel wie in Beispiel 1 perkoliert.

Aus der 6. Säule wurden 92,68 l Primäreextraktlösung mit einem Gewicht von 78,75 kg erhalten, die 12,05 kg Hopfenextraktionsstoffe, entsprechend 15,3 Gew.-% und 3,75 kg Wasser, entsprechend 4,76 Gew.-% enthielt. Die 12,05 kg Hopfenextrakt entsprachen einer Extraktionsausbeute von 24,1 % und enthielten 6,09 kg (50,5 %) aus den Neutral- und Bitterstoffen und 5,96 kg (49,5 %) aus den Gerbstoffen.

Beispiel 3

Zur Herstellung einer Primäreextraktlösung wurden 65 kg Hopfen der Sorte Hallertauer Nordbrauer 1970, der in Form von handelsüblichen Preßhopfen vorlag und zum Zeitpunkt der Verarbeitung insgesamt 11 Monate lang gelagert war, mit 63,0 kg Methanol extrahiert. Zu diesem Zweck wurde der Hopfen zerkleinert, in 8 Teilmengen zu je 8,13 kg in 8 zylindrischen Extraktionssäulen gefüllt und mit dem

-45-

Lösungsmittel wie in Beispiel 1 perkoliert.

Aus der 8. Säule wurden 98,02 l Primäreextraktlösung mit einem Gewicht von 85,8 kg erhalten, die 16,08 kg Hopfenextrakt, entsprechend 18,75 Gew.-% und 7,22 kg Wasser entsprechend 8,42 Gew.-% enthielt. Die 16,08 kg Hopfenextrakt entsprachen einer Extraktionsausbeute von 24,75 % und enthielten 9,25 kg (57,5 %) und Bitterstoffe 6,834 kg (42,5 %) Gerbstoffe.

Beispiel 4

Zur Herstellung einer Primäreextraktlösung wurden 45 kg Hopfen der Sorte Spalter 1968, der in Form von handelsüblichem Preßhopfen vorlag und zum Zeitpunkt der Verarbeitung insgesamt 18 Monate lang gelagert worden war, mit 69,5 kg Methanol extrahiert. Zu diesem Zweck wurde der Hopfen zerkleinert, in 6 Teilmengen zu je 7,5 kg in 6 zylindrische Extraktionssäulen gefüllt und mit dem Lösungsmittel wie in Beispiel 1 perkoliert.

Aus der 6. Säule wurden 99,95 l Primäreextraktlösung mit einem Gewicht von 84,92 kg erhalten, die 10,62 kg Hopfenextrakt, entsprechend 12,51 Gew.-% uns 4,80 kg Wasser, entsprechend 6,46 Gew.-% enthielt. Die 10,62 kg Hopfenextrakt entsprachen einer Extraktionsausbeute von 23,6 % und enthielten 3,95 kg (37,2 %) Neutral- und Bitterstoffe und 6,67 kg (62,8 %) Gerbstoffe.

.16.

Beispiel 5

Zur Herstellung einer Primäreextraktlösung wurden 50 kg Hopfen der Sorte Hallertauer Mitterfrüher 1970, der in Form von handelsüblichem Preßhopfen vorlag und zum Zeitpunkt der Verarbeitung insgesamt 8 Monate lang gelagert worden war, mit 68,0 kg Methanol extrahiert. Zu diesem Zweck wurde der Hopfen zerkleinert, in 6 Teilmengen zu je 8,33 kg in 6 zylindrische Extraktionssäulen gefüllt und mit dem Lösungsmittel wie in Beispiel 1 perkoliert.

Aus der 6. Säule wurden 99,80 l Primäreextraktlösung mit einem Gewicht von 84,94 kg erhalten, die 12,05 kg Hopfenextrakt, entsprechend 14,18 Gew.-% und 4,89 kg Wasser entsprechend 5,76 Gew.-% enthielt. Die 12,05 kg Hopfenextrakt entsprachen einer Extraktionsausbeute von 24,2 % und enthielten 6,14 (51,0 %) Neutral- und Bitterstoffe und 5,91 kg (49,0 %) Gerbstoffe.

Beispiel 6

Zur Herstellung einer Primäreextraktlösung wurden 50 kg Hopfen der Sorte Tettnanger 1968, der in Form von nicht gepreßtem Ballenhopfen vorlag und zum Zeitpunkt der Verarbeitung insgesamt 2 Monate lang gelagert worden war, mit 75,0 kg Äthanol extrahiert. Zu diesem Zweck wurde der Hopfen zerkleinert, in 6 Teilmengen zu je 8,33 kg in 6 zylindrische Extraktionssäulen gefüllt und mit dem Lösungsmittel wie in Beispiel 1 perkoliert.

Aus der 6. Säule wurden 110,3 l Primäreextraktlösung mit einem Gewicht von 92,28 kg erhalten, die 11,25 kg Hopfenextrakt, entsprechend 5,45 Gew.-% enthielt. Die 11,25 kg

. 27 .

Hopfenextrakt entsprachen einer Extraktionsausbeute von 22,5 % und enthalten 6,83 kg (60,7 %) Neutral- und Bitterstoffe und 4,42 kg (31,3 %) Gerbstoffe.

Beispiel 7

Zur Herstellung einer Primäreextraktlösung wurden 50 kg Hopfen der Sorte Nordbrauer 1970, der in Form von handelsüblichem Preßhopfen vorlag und zum Zeitpunkt der Verarbeitung insgesamt 1,5 Monate lang gelagert worden war, mit 82,5 kg n-Propanol extrahiert. Zu diesem Zweck wurde der Hopfen zerkleinert, in 7 Teilmengen zu je 7,15 kg in 7 zylindrische Extraktionsäulen gefüllt und mit dem Lösungsmittel wie in Beispiel 1 perkoliert.

Aus der 7. Säule wurden 117,1 l Primäreextraktlösung mit einem Gewicht von 98,63 kg erhalten, die 10,90 kg Hopfenextrakt, entsprechend 11,05 Gew.-% und 5,73 kg Wasser, entsprechend 5,81 Gew.-% enthielt. Die 10,90 kg Hopfenextrakt entsprachen einer Extraktionsausbeute von 21,8 % und enthielten 7,44 kg (68,2 %) Neutral- und Bitterstoffe und 3,46 kg (31,8 %) Gerbstoffe.

Beispiel 8

Zur Herstellung einer Primäreextraktlösung wurden 50 kg Hopfen der Sorte Hallertauer Mittelfrüher 1971, der in Form von handelsüblichem Preßhopfen vorlag und zum Zeitpunkt der Verarbeitung insgesamt 4 Monate lang gelagert worden war, mit 71,5 kg i-Propanol extrahiert. Zu diesem Zweck wurde der Hopfen zerkleinert, in 7 Teilmengen zu je 7,15 kg in 7 zylindrische Extraktionsäulen gefüllt und mit dem Lösungsmittel wie in Beispiel 1 perkoliert.

Aus der 7. Säule wurden 104,74 l Primäreextraktlösung mit einem Gewicht von 87,02 kg erhalten, die 9,92 kg Hopfenextrakt, entsprechend 11,4 Gew.-% und 5,6 kg Wasser, entsprechend 6,94 Gew.-% enthielt. Die 9,92 kg Hopfenextraktstoffe entsprachen einer Extraktionsausbeute von 19,83 % und enthielten 6,289 kg (63,4 %) Neutral- und Bitterstoffe und 3,630 kg (36,6 %) Gerbstoffe.

-d8-

Beispiel 8a

Zur Herstellung einer Primäreextraktlösung wurden 20 kg Hopfen der Sorte Hallertauer Mittelfrüher 1972, der in Form von handelsüblichem Preßhopfen vorlag und zum Zeitpunkt der Verarbeitung insgesamt 6 Monate gelagert worden war, mit 33,755 kg Methanol extrahiert. Zu diesem Zwecke wurde der Hopfen zerkleinert, in 6 Teilmengen zu je 3,333 kg in 6 zylindrische Extraktionsäulen gefüllt und mit dem Lösungsmittel wie in Beispiel 1 perkoliert.

Aus der 6. Säule wurden 48,408 l Primäreextraktlösung mit einem Gewicht von 40,905 kg erhalten, die 5,064 kg Hopfenextraktionsstoffe, entsprechend 12,38 Gew.-% und 2,086 kg Wasser, entsprechend 5,10 Gew.-% enthielt. Die 5,064 kg Hopfenextrakt entsprachen einer Extraktionsausbeute von 25,32 % und enthielten 2,719 kg (53,7%) Neutral- und Bitterstoffe und 2,345 kg (46,3 %) Gerbstoffe.

Beispiel 8b

Zur Herstellung einer Primäreextraktlösung wurden 20 kg Hopfen der Sorte Hallertauer Nordbrauer 1972, der in Form von handelsüblichem Preßhopfen vorlag und zum Zeitpunkt der Verarbeitung insgesamt 6 Monate lang gelagert worden war, mit 35,827 kg Methanol extrahiert. Zu diesem Zwecke wurde der Hopfen zerkleinert, in 6 Teilmengen zu je 3,333 kg in 6 zylindrische Extraktionsäulen gefüllt und mit dem Lösungsmittel wie in Beispiel 1 perkoliert.

d9.

Aus der 6. Säule wurden 51,410 l Primäreextraktlösung mit einem Gewicht von 43,441 kg erhalten, die 5,226 kg Hopfenextraktionsstoffe, entsprechend 12,03 Gew.-% und 2,388 kg Wasser, entsprechend 5,50 Gew.-% enthielt. Die 5,226 kg Hopfenextrakt entsprachen einer Extraktionsausbeute von 26,13 % und enthielten 3,465 kg (66,3 %) Neutral- und Bitterstoffe und 1,761 kg (33,7 %) Gerbstoffe.

Beispiel 8c

Zur Herstellung einer Primäreextraktlösung wurden 23 kg Hopfen der Sorte Hallertauer Mittelfrüher 1971, der in Form von handelsüblichem Preßhopfen vorlag und zum Zeitpunkt der Verarbeitung insgesamt 3 Monate lang gelagert worden war, mit 36,293 kg Äthanol extrahiert. Zu diesem Zwecke wurde der Hopfen zerkleinert, in 8 Teilmengen zu je 2,875 kg in 8 zylindrische Extraktionssäulen gefüllt und mit dem Lösungsmittel wie in Beispiel 1 perkoliert.

Aus der 8. Säule wurden 52,794 l Primäreextraktlösung mit einem Gewicht von 44,295 kg enthalten, die 5,187 kg Hopfenextraktionsstoffe, entsprechend 11,71 Gew.-% und 2,815 kg Wasser, entsprechend 6,36 Gew.-% enthielt. Die 5,187 kg Hopfenextrakt entsprachen einer Extraktionsausbeute von 22,55 % und enthielten 3,055 kg (58,9 %) Neutral- und Bitterstoffe und 2,132 kg (41,1 %) Gerbstoffe.

- 50 -

Beispiel 8d

Zur Herstellung einer Primäreextraktlösung wurden 35 kg Hopfen der Sorte Hallertauer Mittelfrüh 1972, der in Form von handelsüblichem Preßhopfen vorlag und zum Zeitpunkt der Verarbeitung insgesamt 6 Monate lang gelagert worden war, mit 71,776 kg Methylenchlorid extrahiert. Zu diesem Zwecke wurde der Hopfen zerkleinert, in 7 Teilmengen zu je 5 kg in 7 zylindrische Extraktionssäulen gefüllt und mit dem Lösungsmittel wie in Beispiel 1 perkoliert.

Aus der 7. Säule wurden 58,553 l Primäreextraktlösung mit einem Gewicht von 76,997 kg erhalten, die 5,128 kg Hopfenextraktionsstoffe, entsprechend 6,66 Gew.-% und 0,093 kg Wasser, entsprechend 0,12 Gew.-% enthielt. Die 5,128 kg Hopfenextrakt entsprachen einer Extraktionsausbeute von 14,65 % und enthielten 4,972 kg (96,96 %) Neutral- und Bitterstoffe und 0,156 kg (3,04 %) Gerbstoffe.

Beispiel 8e

Zur Herstellung einer Primäreextraktlösung wurden 40 kg Hopfen der Sorte Hallertauer Nordbrauer 1972, der in Form von handelsüblichem Preßhopfen vorlag und zum Zeitpunkt der Verarbeitung insgesamt 6 Monate lang gelagert worden war, mit 51,737 kg Benzol extrahiert. Zu diesem Zwecke wurde der Hopfen zerkleinert, in 5 Teilmengen zu je 8 kg in 5 zylindrische Extraktionssäulen gefüllt und mit dem Lösungsmittel wie in Beispiel 1 perkoliert.

- 31 -

Aus der 5. Säule wurden 63,832 l Primäreextraktlösung mit einem Gewicht von 57,449 kg erhalten, die 5,676 kg Hopfenextraktionsstoffe, entsprechend 9,88 Gew.-% und 0,036 kg Wasser, entsprechend 0,06 Gew.-% enthielt. Die 5,676 kg Hopfenextrakt entsprachen einer Extraktionsausbeute von 14,19 % und enthielten 5,103 kg (71,24 %) Neutral- und Bitterstoffe und 0,573 kg (10,10 %) Gerbstoffe.

Beispiel 9 bis 110

In den folgenden Beispielen Nr. 9 bis 110 ist in tabellarischer Form die Trennung der Hopfenbestandteile mit den Trennstufen A, B, C und D beschrieben.

Die Angaben der einzelnen Beispiele beziehen sich auf eine Folge von Extraktionen im Scheidetrichter. Die Ergebnisse dieser Beispiele lassen sich auch auf andere diskontinuierlich arbeitenden Verteilungsapparaturen übertragen oder der ingenieurmäßigen Auslegung von kontinuierlich arbeitenden Extraktionskolonnen zugrunde legen.

Bei den einzelnen Beispielen zugrunde liegenden Folge von Extraktionen wird nach dem in Figur 3 angegebenen Schema verfahren.

In Figur 3 steht "S" für das Extraktionsmittel (Solvent), "H" für die eingesetzte zu extrahierende Lösung und "R" für ein Lösungsmittelgemisch, welches in der Lösungsmittelzusammensetzung der eingesetzten zu extrahierenden Lösung entspricht.

Nach dem Schema wird so vorgegangen, daß die zu extrahierende Phase H in der Extraktionsstufe E1 mit dem Extraktionsmittel S extrahiert wird. Die sich dabei bildenden Phasen S_{11} (bei

der Extraktion gewonnene Solvent-Phase) und R_{11} (bei der Extraktion gewonnene Raffinat-Phase) werden jede für sich einer weiteren Extraktion in der Extraktionsstufe E2 zugeführt.

In der Extraktionsstufe E2 wird die Phase R_{11} mit frischem Extraktionsmittel S extrahiert und die Phase S_{11} mit frischem Lösungsmittel "R", das der eingesetzten zu extrahierenden Lösung entspricht. Die dabei entstehenden Solventphasen S_{12} und S_{22} und die Raffinatphasen R_{12} und R_{22} werden entsprechend den Pfeilen weiteren Extraktionen in der Extraktionsstufe E3 zugeführt. R_{12} wird mit Solvent "S", S_{22} mit frischem "R" und R_{22} mit S_{12} extrahiert. Die sich dabei bildenden Phasen S_{13} , S_{23} und S_{33} sowie R_{13} , R_{23} und R_{33} können entsprechend dem Schema einer weiteren Extraktionsstufe E4 und in weiterer Folge in analoger Weise den Extraktionsstufen E5, E6 usw. zugeführt werden.

Die Tabellen 1 bis 8 enthalten für die Beispiele 9 bis 110 folgende Angaben:

In der Spalte "eingesetzte Lösung" ist die Herkunft der Extraktlösung angegeben. Die eingesetzten Lösungen haben dieselbe Lösungsmittelzusammensetzung wie die entsprechende Phase des für das betreffende Beispiel angewandte Lösungsmittelsystems. Beim Einsatz von Primärextraktlösungen (Beispiel 1 bis 8) wird die Primärextraktlösung auf den in der Spalte "alkoholische Phase" angegebenen Wassergehalt gebracht und die angegebene Menge eingesetzt.

54.

Beim Einsatz einer Lösung aus einem der Beispiele 9 bis 110 werden die Inhaltsstoffe der Raffinat- bzw. Solventphase erforderlichenfalls durch Eindampfen (z.B. bei 40°C / 10 bis 100 mm Hg im Rotationsverdampfer) vom Lösungsmittel befreit und anschließend in der angegebenen Menge Lösungsmittel aufgelöst.

In der Spalte "Lösungsmittelsystem" sind die für die Extraktion angewandten Lösungsmittel und Lösungsmittelmengen angegeben. Die in der Spalte "Menge in ltr." angegebenen Lösungsmittelmengen beziehen sich jeweils auf eine Extraktionsstufe (E1, E2 usw.).

Als Ergebnis ist der Gehalt der gewonnenen Solvent- und Raffinatphase an Neutralstoffen ("N"), Bitterstoffen ("B") und Gerbstoffen ("G") angegeben, wobei sich aus den Ziffern für z, x und y die den Werten zugrunde liegenden Solventphasen S_{xz} bzw. Raffinatphasen R_{yz} , welche zur Ermittlung des Gehaltes an Inhaltsstoffen ausgewählt wurden, ergeben. (Die übrigen Fraktionen wurden verworfen).

Tabelle 1 Trennstufe C Trennung der Neutralstoffe von den Bitter- und Gerbstoffen

Bei- ispiel Nr.	eingesetzte Prinzipielle Lösung: Kohlenwasserstofflösung aus Beispiel 1	Lösungsmittelverfahren			Zahl der Extraktions- stufen (2)	x =	y =	gewonnene Raffinatphase 3)		
		Kohlenwasserstoffphase	alkoholische Phase	Menge Zusammensetzung in Gemisch mit Wasser)				alkoholisch-wässrige Lösung Gehalt an Neutralstoffen Bitterstoffen Gerbstoffen		
9	1	Pentanfraktion	0,44	90 Vol.-% Methanol	1	9	5 - 5	N = 5,23% = 96,2% B = 0,21% = 3,8% G = 0% = 0%	1 - 5	N = 0,04% = 0,1% B = 35,3% = 50,0% G = 33,3% = 49,9%
10	2	Hexanfraktion	3,50	zu Vol.-% Methanol ¹⁾	5	11	6 - 11	N = 34,21% = 94,6% B = 1,93% = 5,3% G = 0,02% = 0,1%	1 - 6	N = 0,31% = 0,1% B = 211,88% = 45,0% G = 280,27% = 56,9%
11	6	Hexanfraktion	2,75	90 Vol.-% Athanol	5	11	6 - 11	N = 34,75% = 95,8% B = 1,51% = 4,2% G = 0% = 0%	1 - 6	N = 0,49% = 0,1% B = 203,99% = 52,1% G = 187,36% = 47,9%
12	6	Heptanfraktion	1,16	89,5 Vol.-% Athanol	1	26	14 - 26	N = 5,95% = 95,4% B = 0,29% = 4,6% G = 0,01% = 0,1%	1 - 13	N = 0,04% = 0,1% B = 34,6% = 42,0% G = 36,91% = 52,0%
13	1	Octanfraktion	0,46	80 Vol.-% Methanol	1	11	6 - 11	N = 4,71% = 95,6% B = 0,21% = 4,4% G = 0% = 0%	1 - 6	N = 0,03% = 0,1% B = 29,84% = 49,5% G = 30,41% = 50,4%
14	6	Octanfraktion	0,91	90 Vol.-% Athanol	1	14	9 - 14	N = 6,64% = 97,4% B = 0,18% = 2,6% G = 0% = 0%	1 - 7	N = 0,02% = 0,1% B = 37,59% = 51,2% G = 35,85% = 48,8%
15	2	Decanfraktion	0,60	90 Vol.-% Methanol	1	26	14 - 26	N = 6,22% = 99,1% B = 0,05% = 0,9% G = 0% = 0%	1 - 13	N = 0,02% = 0,1% B = 43,78% = 42,7% G = 50,82% = 57,3%
16	6	Decanfraktion	1,16	90 Vol.-% Athanol	1	26	14 - 26	N = 6,23% = 97,9% B = 0,13% = 2,1% G = 0% = 0%	1 - 12	N = 0,01% = 0,1% B = 25,57% = 50,0% G = 25,50% = 50,0%
17	7	Decanfraktion	1,35	80 Vol.-% n-Propanol	1	16	9 - 16	N = 5,76% = 97,7% B = 0,17% = 2,0% G = 0% = 0%	1 - 8	N = 0,02% = 0,1% B = 24,38% = 59,8% G = 23,10% = 40,2%
18	2	Cyclohexan	1,04	85 Vol.-% Methanol	1	31	15 - 31	N = 5,15% = 70,2% B = 2,15% = 29,8% G = 0% = 0%	1 - 17	N = 0,40% = 0,4% B = 21,70% = 36,0% G = 26,9% = 63,6%

1) Die eingesetzte Primärertraktionslösung wird in gleicher Menge und gleicher Lösungsmittelzusammensetzung eingesetzt wie in Spalte "alkoholische Phase" angegeben

2) Unter Extraktionsstufen werden die Extraktionsstufen E_1 , E_2 usw. entsprechend dem Schema in Figur 3 verstanden

3) Die angegebenen Werte beziehen sich auf die gemeinsame Schema in Figur 3 erhaltenen Solventphäre R_3 (für x und y sind die für die einzelnen Beispiele angegebenen Werte einzusetzen)

Tabelle 2 Trennstufe C Trennung der Neutralstoffe von den Bitter- und Gerbstoffen

Bei- spiel Nr.	eingesetzte Primärre- traktlösung aus Beispiel aus Beispiel	Lösungsmittel- system			Zahl der Extrak- tions- stufen z. =	gewonnene Solventphase 3)	gewonnene Raffinatphase 3)
		Kohlenwasserstoffphase	alkoholische Phase	Menge Zusammensetzung in (Gemisch mit Wasser) Ltr.		Y =	
19	1	Cyclohexan	0,34	70 Vol.-% Methanol	2	26	15 - 26 N = 7,40 E = 99,5 % B = 0,04 E = 0,5 % G = 0 E = 0 %
20	1	Hexanfraktion Benzol (10 : 1)	1,44	90 Vol.-% Methanol	2	16	9 - 16 N = 9,47 E = 96,9 % B = 0,30 E = 3,1 % G = 0 E = 0 %
21	2	Hexanfraktion Benzol (10 : 1)	0,28	80 Vol.-% Methanol	1	26	15 - 26 N = 5,56 E = 99,6 % B = 0,02 E = 0,4 % G = 0 E = 0 %
22	3	Hexanfraktion Benzol (7 : 3)	0,22	80 Vol.-% Methanol	1	26	14 - 26 N = 8,61 E = 97,4 % B = 0,23 E = 2,6 % G = 0 E = 0 %
23	6	Hexanfraktion Benzol (10 : 1)	0,5	80 Vol.-% Äthanol	1	26	14 - 26 N = 5,37 E = 95,3 % B = 0,26 E = 4,7 % G = 0 E = 0 %
24	5	Hexanfraktion Toluol (6 : 4)	0,24	90 Vol.-% Methanol	1	11	6 - 11 N = 5,62 E = 93,8 % B = 0,37 E = 6,2 % G = 0 E = 0 %
25	3	Hexanfraktion Cyclohexan (7:3)	0,26	80 Vol.-% Methanol	1	13	7 - 13 N = 9,57 E = 96,1 % B = 0,29 E = 3,9 % G = 0 E = 0 %
26	6	Hexanfraktion Cyclohexan (10 : 1)	0,55	80 Vol.-% Äthanol	1	26	15 - 26 N = 5,62 E = 99,6 % B = 0,02 E = 0,4 % G = 0 E = 0 %
27	2	Heptanfraktion Benzol (15 : 1)	3,44	70,2 Vol.-% Methanol	4	16	9 - 16 N = 26,43 E = 97,6 % B = 0,66 E = 2,4 % G = 0 E = 0 %
28	6	Heptanfraktion Benzol (10 : 3)	1,82	90 Vol.-% Äthanol	2	26	13 - 26 N = 11,83 E = 85,8 % B = 1,96 E = 14,2 % G = 0 E = 0 %
29	1	Octanfraktion Xyol (6 : 4)	0,5	80 Vol.-% Äthanol	1	15	8 - 15 N = 5,95 E = 96,0 % B = 0,25 E = 4,0 % G = 0 E = 0 %
30	3	Decanfraktion Benzol (7 : 3)	0,51	90 Vol.-% Methanol	1	26	14 - 26 N = 9,51 E = 36,9 % B = 0,30 E = 3,1 % G = 0 E = 0 %

- 37 -

Tabelle 2a Trennung der Neutralstoffe von
den Bitter- und Gerbstoffen

Nr. 39	Trennung mit System	Lösungsmittel				Trennung der Neutralstoffe von den Bitter- und Gerbstoffen				Gewonnene Raffinatphase 3)
		primärer- traktlösung aus Beispiel	Kohlenwasserstoffphase Zusammensetzung (Volumenteile)	alkoholische Phase Zusammensetzung (Volumenteile)	Wasser	Wasser	Extraktions- gfusen z =	Kohlenwasserstofflösung Gehalt an Neutralstoffen Bitterstoffen Gerbstoffen	y =	
30a	3	Cyclooctan	0,425	90 Vol.-% Methanol	0,500	35	20 - 35	N = 4,67 g = 99,7 % B = 0,01 g = 0,1 % G = 0,00 g = 0,0 %	1 - 16	N = 0,00 g = 0,0 % B = 26,92 g = 45,0 % G = 32,88 g = 55,0 %
30b	2	Octantraktion- Cyclohexan(7:3)	0,170	80 Vol.-% Methanol	0,500	16	9 - 16	N = 2,94 g = 98,1 % B = 0,06 g = 1,9 % G = 0,00 g = 0,0 %	1 - 8	N = 0,01 g = 0,1 % B = 18,25 g = 40,3 % G = 27,07 g = 59,7 %
30c	8b	Hexan-Xylool (6:4)	0,196	90 Vol.-% Methanol	1,000	8	5 - 8	N = 5,20 g = 93,8 % B = 0,06 g = 1,2 % G = 0,00 g = 0,0 %	1 - 4	N = 0,01 g = 0,1 % B = 49,46 g = 60,7 % G = 32,09 g = 39,3 %
30d	1	Benzol	0,045	70 Vol.-% Methanol	0,500	50	28 - 50	N = 3,43 g = 99,9 % B = < 0,01 g = 0,1 % G = 0,00 g = 0,0 %	1 - 23	N = 0,00 g = 0,0 % B = 21,34 g = 37,6 % G = 35,48 g = 62,4 %
30e	ab	Benzol	0,068	70 Vol.-% Methanol	0,750	50	28 - 50	N = 3,43 g = 99,7 % B = 0,01 g = 0,3 % G = 0,00 g = 0,0 %	1 - 23	N = 0,00 g = 0,0 % B = 21,34 g = 37,6 % G = 35,48 g = 62,4 %
30f	2	Benzol	0,070	40 Vol.-% Methanol	1,000	60	32 - 60	N = 4,26 g = 97,8 % B = 0,10 g = 2,2 % G = 0,00 g = 0,0 %	1 - 29	N = 0,02 g = 0,1 % B = 26,55 g = 55,8 % G = 47,34 g = 64,1 %
30g	6	Benzol	0,090	70 Vol.-% Methanol	1,000	65	34 - 65	N = 4,24 g = 96,1 % B = 0,17 g = 3,9 % G = 0,00 g = 0,0 %	1 - 32	N = 0,03 g = 0,1 % B = 24,73 g = 45,3 % G = 29,39 g = 54,7 %
30f	8e	Benzol	0,043	70 Vol.-% Methanol	0,500	50	28 - 50	N = 5,59 g = 99,9 % B = 0,01 g = 0,1 % G = 0,00 g = 0,0 %	1 - 23	N = 0,01 g = 0,1 % B = 21,33 g = 62,9 % G = 4,41 g = 17,1 %

1) 2) 3) siehe Fußnote zu Tabelle 1

Tabelle 3 Trennung der Bitterstoffe von den Gerbstoffen

Bei- spiel Nr.	Lösungsmittelsystem	Zahl der Extraktions- stufen (2)			gewonnene Solventphase 3)			gewonnene Raffinatphase 3)	
		Kohlenwasserstoffphase	alkoholische Phase	z =	x =	y =	alkoholisch-wässrige Lösung Gehalt an Neutralstoffen Bitterstoffen Gerbstoffen		
31	9	Pentanfraktion	4,97	90 Vol.-% Methanol	0,7	14	8 - 14 B = 25,67 G = 0,12	N = 0,04 B = 99,4 G = 0,5	1 - 8 B = 0,36 G = 25,68
32	10	Hexanfraktion	2,85	70 Vol.-% Methanol	1	11	6 - 11 B = 35 G = 0,06	N = 0,06 B = 98,6 G = 0,2	N = 0 B = 0,31 G = 4,27
33	11	Hexanfraktion	3,5	80 Vol.-% Äthanol	0,7	9	5 - 9 B = 33,20 G = 0,26	N = 0,10 B = 98,9 G = 0,3	N = 0 B = 0,28 G = 30,89
34	12	Heptanfraktion	5,6	76,9 Vol.-% Äthanol	1	7	4 - 7 B = 29,80 G = 0,13	N = 0,04 B = 99,5 G = 0,1	N = 0 B = 0,11 G = 32,33
35	13	Octanfraktion	3,85	80 Vol.-% Methanol	0,7	16	8 - 16 B = 22,08 G = 0,44	N = 0,03 B = 97,9 G = 0,2	N = 0 B = 0,17 G = 2,54
36	14	Octanfraktion	7,7	80 Vol.-% Äthanol	1	8	5 - 8 B = 31,67 G = 0,02	N = 0,02 B = 99,7 G = 0,1	N = 0 B = 0,11 G = 47,69
37	15	Decanfraktion	3,4	90 Vol.-% Methanol	1	11	6 - 11 B = 35,29 G = 0,27	N = 0,01 B = 99,4 G = 0,07	N = 0 B = 0,06 G = 30,09
38	16	Decanfraktion	5,18	90 Vol.-% Äthanol	0,7	26	14 - 26 B = 24,89 G = 0,14	N = 0,01 B = 99,4 G = 0,6	N = 0 B = 0,14 G = 25,02
39	17	Decanfraktion	6,09	80 Vol.-% n-Propanol	0,7	26	13 - 26 B = 22,54 G = 0,71	N = 0,02 B = 96,8 G = 0,1	N = 0 B = 0,22 G = 47,69
40	18	Cyclohexan	3,73	70 Vol.-% Methanol	1	7	4 - 7 B = 27,97 G = 0,16	N = 0,39 B = 98 G = 0,5	N = 0 B = 0,14 G = 15,00
41	19	Cyclohexan	3,15	60 Vol.-% Methanol	1	7	4 - 7 B = 41,03 G = 0,01	N = 0,01 B = 99,2 G = 0,1	N = 0 B = 0,16 G = 49,23
42	20	Hexanfraktion	4,1	90 Vol.-% Methanol	1	9	5 - 9 B = 24,78 G = 0,17	N = 0,02 B = 99,2 G = 0,7	N = 0 B = 0,17 G = 26,37
43	20	Hexanfraktion	3,6	75 Vol.-% Methanol	1	7	4 - 7 B = 25,59 G = 0,19	N = 0,02 B = 99,2 G = 0,7	N = 0 B = 0,18 G = 28,26

2) Siehe Fußnoten
zu Tabelle 1

4) Die eingesetzte Lösung ist eine
Lösung der Inhaltsstoffe der ge-
nannten Raffinatphase in der glei-
chen Menge und Art des in der Spal-
te "alkoholische Phase" angegebenen
Lösungsmittels

-39

Tabelle 4 Trennstufe D Trennung der Bitterstoffe von den Gerbstoffen

Bei- spiel Nr.	eingesetzte Lösung: 4)	Lösungsmittel system			gewonnene Raffinatphase 3)		
		Kohlenwasserstoffphase der Raffinat- zusammensetzung (Volumenteile)	alkoholische Phase zusammensetzung (Gemisch mit Wasser)	Menge in Ltr.	Zahl der Extraktions- stufen (2)	gewonnene Raffinatphase 2)	
44	21	Benzol (5 : 5)	80 Vol.-% Methanol	1	6	3 - 6	N = 0,01 6 = 0,1 B = 30,05 6 = 97,5 G = 0,69 6 = 2,3
45	22	Hexanfraktion Benzol (2 : 8)	80 Vol.-% Methanol	1	9	5 - 9	N = 0,04 6 = 0,1 B = 42,06 6 = 99,4 G = 0,22 6 = 0,5
46	23	Hexanfraktion Benzol (10 : 1)	80 Vol.-% Athanol	1	7	4 - 7	N = 0,04 6 = 0,1 B = 26,37 6 = 99,2 G = 0,19 6 = 0,7
47	24	Hexanfraktion Toluol (6 : 4)	80 Vol.-% Methanol	1	5	3 - 6	N = 0,05 6 = 0,1 B = 37,89 6 = 99,6 G = 0,12 6 = 0,3
48	25	Hexanfraktion Cyclohexan (7 : 3)	80 Vol.-% Methanol	1	11	6 - 11	N = 0,07 6 = 0,2 B = 43,10 6 = 98,9 G = 0,41 6 = 0,9
49	26	Hexanfraktion Cyclohexan (3 : 7)	80 Vol.-% Athanol	1	26	14 - 26	N = 0,01 6 = 0,1 B = 22,84 6 = 99,4 G = 0,13 6 = 0,6
50	27	Heptanfraktion Benzol (8 : 2)	90 Vol.-% Methanol	1	11	6 - 11	N = 0,03 6 = 0,1 B = 35,83 6 = 98,5 G = 0,53 6 = 1,4
51	27	Heptanfraktion Benzol (10 : 1)	80 Vol.-% Methanol	1	5	3 - 5	N = 0,03 6 = 0,1 B = 37,97 6 = 99,5 G = 0,14 6 = 0,4
52	27	Heptanfraktion Benzol (15 : 1)	70 Vol.-% Methanol	1	9	3 - 5	N = 0,03 6 = 0,1 B = 39,17 6 = 99,8 G = 0,18 6 = 0,5
53	27	Heptanfraktion Benzol (15 : 1)	60 Vol.-% Methanol	1	5	3 - 5	N = 0,03 6 = 0,1 B = 39,17 6 = 99,8 G = 0,04 6 = 0,1
54	28	Heptanfraktion Benzol (10 : 1)	70 Vol.-% Athanol	1	8	5 - 8	N = 0,15 6 = 0,5 B = 28,69 6 = 99,3 G = 0,05 6 = 0,2
55	28	Heptanfraktion Benzol (10 : 1)	70 Vol.-% Athanol	1	6	4 - 6	N = 0,15 6 = 0,5 B = 30,45 6 = 99,4 G = 0,03 6 = 0,1
56	29	Octanfraktion Cyclohexan (5:5)	90 Vol.-% Athanol	0,7	26	13 - 26	N = 0,04 6 = 0,2 B = 22,73 6 = 96,3 G = 0,84 6 = 3,5
57	30	Decanfraktion Benzol (7 : 3)	70 Vol.-% Methanol	2	5	3 - 5	N = 0,05 6 = 0,1 B = 50,82 6 = 99,7 G = 0,13 6 = 0,2

HR 39 - I

- 39 -

509816/0549

2) 3) siehe Fußnoten zu Tabelle 1
4) siehe Fußnote zu Tabelle 3

Tabelle 4a Trennstufen

Nr. 39 - I - 40 -	eingesetzte Bitterstoffe Nr. Inhaltsstoffe der Raffinat- phase und Beispiel	Ideenmittel- system			gewonnene Raffinatphase 2)			gewonnene Raffinatphase 3)		
		Kohlenwasserstoffphase Zusammensetzung in (Volumenteile)			Zahl der Extrakt- stufen z =			Zahl der Extrakt- stufen x =		
		alkoholische Phase Zusammensetzung in Ltr. (Gesicht mit Wasser)	Menge in Ltr.	Kohlenwasserstofflösung Gehalt an Neutralstoffen Bitterstoffen Gerbstoffen	alkoholisch-wässrige Lösung Gehalt an Neutralstoffen Bitterstoffen Gerbstoffen					
57a	30a	Cyclooctan	6,395	90 Vol.-% Methanol	0,800	12	7 - 12	N = 0,00 8 = 0,0 B = 21,16 8 = 99,6 G = 0,09 8 = 0,4	1 - 6	N = 0,00 8 = 0,0 B = 0,07 8 = 0,3 G = 25,85 8 = 99,7
57b	30c	Heptanfraktion Benzol (15 : 1)	4,619	90 Gew.-% Methanol	4,480	7	4 - 7	N = < 0,01 8 = < 0,1 B = 43,39 8 = 99,8 G = 0,10 8 = 0,2	1 - 4	N = 0,00 8 = 0,0 B = 0,16 8 = 0,6 G = 28,15 8 = 99,4
57c	30a	Octanfraktion Cyclohexan (7:3)	23,780	80 Vol.-% Methanol	0,400	8	5 - 8	N = 0,01 8 = 0,1 B = 15,62 8 = 99,7 G = 0,03 8 = 0,2	1 - 4	N = 0,00 8 = 0,0 B = 0,02 8 = 0,1 G = 23,17 8 = 99,9
57d	30d	Benzol	1,054	90 Vol.-% Methanol	0,500	10	6 - 10	N = 0,00 8 = 0,0 B = 8,71 8 = 99,7 G = 0,02 8 = 0,3	1 - 5	N = 0,00 8 = 0,0 B = 0,02 8 = 0,2 G = 10,72 8 = 99,8
57e	30e	Benzol	2,293	60 Vol.-% Methanol	5,850	5	3 - 5	N = < 0,01 8 = < 0,1 B = 9,00 8 = 100,0 G = 0,01 8 = < 0,1	1 - 3	N = 0,00 8 = 0,0 B = 0,02 8 = 1,0 G = 1,86 8 = 99,0
57f	30f	Benzol	0,784	60 Vol.-% Methanol	2,000	5	3 - 5	N = 0,02 8 = 0,1 B = 24,54 8 = 99,5 G = 0,03 8 = 0,4	1 - 3	N = 0,00 8 = 0,0 B = 0,05 8 = 0,1 G = 42,92 8 = 99,9
57g	30g	Benzol	1,790	70 Vol.-% Athanol	2,000	9	5 - 9	N = 0,03 8 = 0,1 B = 20,61 8 = 99,4 G = 0,10 8 = 0,5	1 - 5	N = 0,00 8 = 0,0 B = 0,08 8 = 0,0 G = 24,89 8 = 99,7
57h	30h	Benzol	7,840	60 Vol.-% Methanol	20,507	5	3 - 5	N = 0,00 8 = 0,0 B = 31,99 8 = 99,8 G = 0,06 8 = 0,2	1 - 3	N = 0,00 8 = 0,0 B = 0,07 8 = 0,2 G = 26,82 8 = 99,6

2) 3) siehe Fußnote zu Tabelle 1

4) siehe Fußnote zu Tabelle 3

Tabelle 2 Trennstufe A: Trennung der Neutral- und Bitterstoffe
(= Weichharze) von den Gerbstoffen

Pro- zess- zähle: n.:	Lösung: primär- reaktions- zusammensetzung des Prinzipiel-	Lösungsmittelsystem		Zahl der Extraktions- stufen (= 2)		gewonnene Raffinatphase 3)	
		Kohlenwasserstoffphase	alkoholische Phase ausminnensetzung in (Gemisch mit Wasser)	$x =$	$y =$	gewonnene Raffinatphase 3)	alkoholisch-wässrige Lösung Gehalt an Weichharzen Gerbstoffen
50	7	Heptanfraktion	2,44 n-Propanol	1	7	4 - 7 $W = 42,59\% = 93,8\%$ $G = 5,16\% = 5,2\%$ $x = 1 - 4$	$W = 0,18\% = 0,9\%$ $G = 19,74\% = 99,1\%$
59	7	Octanfraktion	5,0 n-Propanol	0,5	9	5 - 9 $W = 24,95\% = 93,3\%$ $G = 0,05\% = 0,2\%$ $x = 1 - 5$	$W = 0,03\% = 0,7\%$ $G = 11,37\% = 99,3\%$
60	8	Octanfraktion	3,0 i-Propanol	0,5	11	6 - 11 $W = 21,66\% = 97,5\%$ $G = 0,55\% = 2,5\%$ $x = 1 - 6$	$W = 0,11\% = 1,0\%$ $G = 10,33\% = 99,0\%$
61	8	Nonanfraktion	3,6 Methanol	3,6	6	4 - 6 $W = 73,55\% = 99,9\%$ $G = 0,88\% = 0,1\%$ $x = 1 - 3$	$W = 0,09\% = 0,2\%$ $G = 53,54\% = 99,8\%$
62	2	Cyclopentan	2,30 Methanol	1	5	5 - 5 $W = 51,05\% = 99,7\%$ $G = 0,16\% = 0,3\%$ $x = 1 - 3$	$W = 0,18\% = 0,4\%$ $G = 50,01\% = 99,6\%$
63	1	Cyclooctan	1,67 Methanol	1	5	3 - 5 $W = 34,16\% = 99,9\%$ $G = 0,04\% = 0,1\%$ $x = 1 - 3$	$W = 0,08\% = 0,3\%$ $G = 24,95\% = 99,7\%$
64	3	Hexanfraktion Benzol (10 : 1)	4,05 Methanol	0,5	13	7 - 13 $W = 37,11\% = 99,4\%$ $G = 0,21\% = 0,6\%$ $x = 1 - 7$	$W = 0,24\% = 0,9\%$ $G = 26,39\% = 99,1\%$
65	4	Hexanfraktion Benzol (8 : 2)	3,5 Methanol	1	8	5 - 8 $W = 29,10\% = 99,8\%$ $G = 0,07\% = 0,2\%$ $x = 1 - 4$	$W = 0,04\% = 0,1\%$ $G = 48,31\% = 99,9\%$
66	4	Hexanfraktion Benzol (6 : 4)	2,5 Methanol	1	7	4 - 7 $W = 27,97\% = 99,3\%$ $G = 0,19\% = 0,7\%$ $x = 1 - 4$	$W = 0,09\% = 0,2\%$ $G = 46,66\% = 99,8\%$
67	4	Hexanfraktion Benzol (6 : 4)	2,8 Methanol	1	5	3 - 5 $W = 26,98\% = 99,4\%$ $G = 0,16\% = 0,6\%$ $x = 1 - 3$	$W = 0,07\% = 0,1\%$ $G = 45,59\% = 99,9\%$
68	6	Hexanfraktion (10 : 1)	6,0 Äthanol	90 Vol.-%	1	12 7 - 12 $W = 47,08\% = 99,8\%$ $G = 0,12\% = 0,2\%$ $x = 1 - 6$	$W = 0,16\% = 0,5\%$ $G = 29,50\% = 99,5\%$
69	6	Hexanfraktion (7 : 3)	4,3 Äthanol	90 Vol.-%	1	26 15 - 26 $W = 44,12\% = 100\%$ $G = 0,02\% = 0,1\%$ $x = 1 - 12$	$W = 0,02\% = 0,1\%$ $G = 26,83\% = 99,9\%$
70	6	Hexanfraktion Benzol (6 : 5)	3,3 Äthanol	80 Vol.-%	1	8 5 - 6 $W = 45,73\% = 99,4\%$ $G = 0,27\% = 0,6\%$ $x = 1 - 3$	$W = 0,35\% = 1,2\%$ $G = 28,96\% = 98,8\%$

1) 2) 3) siehe Fußnote zu Tabelle 1

Tabelle 6 Trennung der Neutral- und Bitterstoffe
(= Weichharze) von den Gerbstoffen

Bei- spiel Nr.	eingesetzte primär-ex- traktlösung aus Beispiel	Lösungsmittelsystem			Zahl der Extrak- tions- stufen z =	gewonnene Solventphase 3) Vöhlensäuererstoffsäflösung Gehalt an Weichharzen Gerbstoffen	gewonnene Raffinatphase 3) alkoholisch-wässrige Lösung Gehalt an Weichharzen Gerbstoffen
		Kohlenwasserstoffphase	alkoholische Phasen	Zusammensetzung in (Volumenteile)			
71	6	Hexanfraktion Toluol (6 : 4)	4,1	80 Vol.-% Äthanol	1	6 W = 46,80 % = 99,9 % G = 0,03 G = 0,1 %	1 - 3 W = 0,05 G = 0,1 % G = 29,59 G = 99,9 %
72	2	Hexanfraktion Xylol (6 : 4)	3,2	80 Vol.-% Methanol	1	6 W = 50,23 % = 99,9 % G = 0,05 G = 0,1 %	1 - 3 W = 0,04 G = 0,1 % G = 48,14 G = 99,9 %
73	4	Hexanfraktion Xylol (5 : 5)	3,0	80 Vol.-% Methanol	1	9 W = 70,43 % = 99,9 % G = 0,31 G = 0,4 %	1 - 5 W = 0,33 G = 0,6 % G = 50,55 G = 99,4 %
74	6	Hexanfraktion Xylol (5 : 5)	4,8	80 Vol.-% Äthanol	1	6 W = 46,51 % = 99,9 % G = 0,04 G = 0,1 %	1 - 3 W = 0,06 G = 0,2 % G = 29,81 G = 99,8 %
75	4	Heptanfraktion Benzol (8 : 2)	2,73	80 Vol.-% Methanol	1	5 W = 30,92 % = 99,5 % G = 0,17 G = 0,5 %	1 - 3 W = 0,10 G = 0,2 % G = 51,94 G = 99,8 %
76	5	Heptanfraktion Benzol (10 : 1)	2,13	70 Vol.-% Methanol	1	5 W = 43,43 % = 99,8 % G = 0,11 G = 0,2 %	1 - 3 W = 0,08 G = 0,2 % G = 41,33 G = 99,8 %
77	1	Heptanfraktion Benzol (8 : 2)	1,79	70 Vol.-% Methanol	1	5 W = 33,83 % = 99,8 % G = 0,08 G = 0,2 %	1 - 3 W = 0,09 G = 0,4 % G = 24,42 G = 99,6 %
78	6	Heptanfraktion Benzol (10 : 1)	7,51	85 Vol.-% Äthanol	1	9 W = 47,52 % = 99,6 % G = 0,17 G = 0,4 %	1 - 5 W = 0,19 G = 0,6 % G = 29,87 G = 99,4 %
79	6	Heptanfraktion Benzol (10 : 1)	2,01	60 Vol.-% Äthanol	1	5 W = 37,24 % = 99,8 % G = 0,06 G = 0,2 %	1 - 3 W = 0,09 G = 0,4 % G = 23,92 G = 99,6 %
80	1	Octanfraktion Benzol (7 : 3)	1,40	70 Vol.-% Methanol	1	5 W = 33,95 % = 99,8 % G = 0,07 G = 0,2 %	1 - 3 W = 0,09 G = 0,4 % G = 24,57 G = 99,6 %
81	5	Octanfraktion (5:5)	4,5	80 Vol.-% Methanol	1	7 W = 46,54 % = 99,6 % G = 0,17 G = 0,4 %	1 - 4 W = 0,16 G = 0,4 % G = 44,06 G = 99,6 %
82	4	Cyclopentan (7 : 3)	5,69	90 Vol.-% Methanol	1	9 W = 32,36 % = 99,4 % G = 0,20 G = 0,6 %	1 - 5 W = 0,10 G = 0,2 % G = 53,37 G = 99,8 %
83	5	Cyclohexan Benzol (10 : 1)	1,36	70 Vol.-% Methanol	1	5 W = 43,02 % = 99,9 % G = 0,05 G = 0,1 %	1 - 3 W = 0,07 G = 0,2 % G = 42,16 G = 99,8 %

43.

Tabelle 6a Trennstufe A Trennung der Neutral- und Bitterstoffe (■ = Wachharze) von den Gerbstoffen

Beispiel Nr.	eingesetzte Lösung	Lösungsmittelsystem			Zahl der Extraktions- stufen	gewonnene Solventphase ¹⁾	Gewonnene Raffinatphase ²⁾
		Primärer- traktions- aus Beispiel	Kohlenwasserstoffe ⁶⁾ : Zusammensetzung In Gemisch mit Wasser (Volumenanteile)	alcohoholische Phase Zusammensetzung In Ltr. Nenge in Ltr.		Kohlenwasserstofflösung Gehalt an Wachharzen Gebrochen	
83a	8	Benzol (7 : 3)	1,613 75 Vol.-% Iso-Propanol	0,750	6	4 - 6 N = 5,05 8 = 15,5 B = 21,50 8 = 80,4 G = 0,02 8 = 0,1	1 - 3 N = < 0,01 8 = < 0,1 B = 0,03 8 = 0,2 G = 18,60 8 = 96,8
83b	5	Octanfraktion Cyclohexan/7 : 33,450	80 Vol.-% 1ethanol	0,500	8	5 - 8 N = 3,11 8 = 13,7 B = 19,58 8 = 86,2 G = 0,04 8 = 0,2	1 - 4 N = < 0,01 8 = < 0,1 B = 0,03 8 = 0,2 G = 21,41 8 = 99,8
83c	3	Benzol	2,225 80 Vol.-% 1ethanol	2,500	6	4 - 6 N = 28,21 8 = 15,2 B = 15,85 8 = 84,6 G = 0,15 8 = 0,1	1 - 3 N = < 0,01 8 = < 0,1 B = 0,18 8 = 0,1 G = 135,21 8 = 99,9
83d	2	Benzol	0,82 60 Vol.-% 1ethanol	1,000	5	3 - 5 N = 5,25 8 = 14,5 B = 20,75 8 = 85,1 G = 0,15 8 = 0,4	1 - 3 N = < 0,01 8 = 0,0 B = 0,13 8 = 0,4 G = 34,99 8 = 99,6
83e	6	Benzol	1,045 80 Vol.-% 1ethanol	0,500	6	4 - 6 N = 3,66 8 = 13,6 B = 19,86 8 = 84,4 G = 0,02 8 = 0,1	1 - 3 N = 0,00 8 = 0,0 B = 0,02 8 = 0,1 G = 15,09 8 = 99,9
83f	8	Benzol	0,894 80 Vol.-% 1ethanol	1,000	6	4 - 6 N = 15,36 8 = 21,5 B = 56,21 8 = 78,5 G = 0,01 8 = 0,1	1 - 3 N = < 0,01 8 = < 0,1 B = 0,06 8 = 0,8 G = 7,97 8 = 99,2
83g	8	Benzol	0,405 60 Vol.-% 1ethanol	0,500	5	3 - 5 N = 7,99 8 = 21,7 B = 28,75 8 = 78,2 G = 0,02 8 = 0,1	1 - 3 N = < 0,01 8 = < 0,1 B = 0,12 8 = 2,9 G = 4,08 8 = 97,1
83h	1	Toluol	0,225 70 Vol.-% 1ethanol	0,500	6	4 - 6 N = 2,17 8 = 13,2 B = 14,27 8 = 86,9 G = 0,01 8 = 0,1	1 - 3 N = < 0,01 8 = < 0,1 B = 0,01 8 = 0,1 G = 12,02 8 = 99,7
83i	6	Toluol	1,180 80 Vol.-% 1ethanol	0,500	4	2 - 4 N = 3,77 8 = 15,2 B = 20,86 8 = 84,0 G = 0,02 8 = 0,1	1 - 3 N = 0,01 8 = 0,1 B = 0,26 8 = 1,6 G = 15,35 8 = 98,1
83k	2	Methylenchlorid	0,200 70 Vol.-% 1ethanol	0,500	7	4 - 7 N = 3,09 8 = 14,2 B = 18,63 8 = 85,5 G = 0,01 8 = 0,1	1 - 4 N = < 0,01 8 = < 0,1 B = 0,06 8 = 0,1 G = 21,20 8 = 99,7
83l	8d	Methylenchlorid	1,000 70 Vol.-% 1ethanol	2,500	8	5 - 8 N = 10,20 8 = 13,6 B = 64,77 8 = 86,4 G = 0,01 8 = 0,1	1 - 4 N = 0,04 8 = 1,7 B = 2,34 8 = 98,2 G = 0,00 8 = 0,0 1 - 2 N = 0,01 8 = 0,9 B = 35,38 8 = 86,4 G = 0,00 8 = 0,1
83m	8d	Methylenchlorid	0,500 60 Vol.-% 1ethanol	1,320	4	3 - 4 N = 0,01 8 = 0,0 B = 5,52 8 = 13,6 G = 0,00 8 = 0,0	1 - 2 N = 0,01 8 = 0,0 B = 1,26 8 = 99,1

6) bzw. Halogenkohlenwasserstoffphase

509816 / 0549

- 43 -

Tabelle 7 Trennung der Neutralstoffe von
den Bitterstoffen

Bei- spiel-Nr. (Reaktions- zusammensetzung 5)	Lösungsmittelsystem				Zahl der Extraktions- stufen 2 =	gewonnene Raffinatphase Y =	Kohlenwasserstofflösung Gehalt an Neutralstoffen Bitterstoffen Gerbstoffen x =	gewonnene Solventphase 3	alkoholisch-wässrige Lösung Gehalt an Neutralstoffen Bitterstoffen Gerbstoffen
	Inhaltsstoffe der Solvent- phase von Beispiel	Kohlenwasserstoffphase Zusammensetzung (Volumenteile)	Alkoholische Phase Zusammensetzung (Volumenteile)	Menge Gemisch mit Wasser)					
84 61	Hexanfraktion	1	80 Vol.-% Methanol	2,70	11	6 + 11	X = 9,34 % = 96,5 % B = 0,34 % = 3,5 % G = 0 % = 0 %	1 - 6	X = 0,09 % = 0,2 % B = 49,61 % = 99,7 % G = 0,08 % = 0,1 %
85 58	Octanfraktion	0,70	80 Vol.-% n-Propanol	1,19	26	15 - 26	X = 4,54 % = 99,5 % B = 0,02 % = 0,5 % G = 0 % = 0 %	1 - 12	X = 0,01 % = 0,1 % B = 26,36 % = 99,6 % G = 0,09 % = 0,4 %
86 59	Octanfraktion	0,50	80 Vol.-% n-Propanol	0,85	26	15 - 26	X = 2,85 % = 99,6 % B = 0,01 % = 0,4 % G = 0 % = 0 %	1 - 12	X = 0,01 % = 0,1 % B = 15,17 % = 99,7 % G = 0,05 % = 0,3 %
87 60	Octanfraktion	1	80 Vol.-% 1-Propanol	1,61	26	13 - 26	X = 2,49 % = 87,5 % B = 0,36 % = 12,5 % G = 0 % = 0 %	1 - 14	X = 0,07 % = 0,5 % B = 12,32 % = 95,5 % G = 0,52 % = 0,0 %
88 62	Cyclopentan	1	90 Vol.-% Methanol	3,01	16	8 - 16	X = 5,51 % = 88,5 % B = 0,71 % = 11,5 % G = 0 % = 0 %	1 - 8	X = 0 % = 0 % B = 32,04 % = 99,5 % G = 0,16 % = 0,5 %
89 63	Pentanfraktion Toluol (7 : 3)	0,50	80 Vol.-% Methanol	4,55	26	13 - 26	X = 3,09 % = 87,6 % B = 0,70 % = 18,4 % G = 0 % = 0 %	1 - 14	X = 0,15 % = 0,8 % B = 18,74 % = 99,0 % G = 0,04 % = 0,2 %
90 64	Hexanfraktion Benzol (10 : 1)	1	90 Vol.-% Methanol	1,39	16	9 - 16	X = 4,88 % = 91,7 % B = 0,11 % = 2,3 % G = 0 % = 0 %	1 - 8	X = 0,02 % = 0,1 % B = 22,72 % = 99,0 % G = 0,20 % = 0,9 %
91 66	Hexanfraktion Benzol (8 : 2)	1	90 Vol.-% Methanol	1,67	26	15 - 26	X = 2,92 % = 90,5 % B = 0,01 % = 0,5 % G = 0 % = 0 %	1 - 12	X = 0,01 % = 0,1 % B = 17,45 % = 99,0 % G = 0,18 % = 1,0 %
92 65	Hexanfraktion Benzol (8 : 2)	1	85 Vol.-% Methanol	2,56	16	8 - 16	X = 3,25 % = 87,5 % B = 0,47 % = 12,5 % G = 0 % = 0 %	1 - 8	X = 0,07 % = 0,4 % B = 17,90 % = 99,2 % G = 0,07 % = 0,9 %
93 67	Hexanfraktion Benzol (8 : 2)	1	70 Vol.-% Methanol	5,00	26	14 - 26	X = 2,81 % = 90,6 % B = 0,07 % = 2,4 % G = 0 % = 0 %	1 - 13	X = 0,05 % = 0,2 % B = 26,92 % = 99,4 % G = 0,11 % = 0,4 %
94 68	Hexanfraktion Benzol (15 : 1)	1	90 Vol.-% Athanol	0,95	26	14 - 26	X = 5,52 % = 96,1 % B = 0,23 % = 3,4 % G = 0 % = 0 %	1 - 13	X = 0,01 % = 0,1 % B = 16,42 % = 99,0 % G = 0,16 % = 0,4 %
95 69	Hexanfraktion Benzol (8 : 2)	1	90 Vol.-% Athanol	1,27	26	15 - 26	X = 4,94 % = 96,5 % B = 0,18 % = 2,5 % G = 0 % = 0 %	1 - 14	X = 0,22 % = 0,9 % B = 23,84 % = 99,1 % G = 0,01 % = 0,1 %
96 70	Hexanfraktion Benzol (7 : 3)	1	80 Vol.-% Athanol	2,56	26	14 - 26	X = 5,16 % = 96,4 % B = 0,19 % = 2,6 % G = 0 % = 0 %	1 - 13	X = 0,04 % = 0,1 % B = 25,94 % = 98,9 % G = 0,26 % = 1,0 %
97 64	Hexanfraktion Benzol (6 : 4)	1	80 Vol.-% Athanol	4,00	26	15 - 26	X = 5,38 % = 99,6 % B = 0,02 % = 0,4 % G = 0 % = 0 %	1 - 13	X = 0,01 % = 0,1 % B = 28,29 % = 99,8 % G = 0,04 % = 0,2 %

2) 3) siehe Fußnote zu Tabelle 1
5) siehe Fußnote zu Tabelle 4

- 45 -

Tabelle 8 Trennstufe B Trennung der Neutralstoffe von den Bitterstoffen

Hö- spiel Nr.	eingesetzte Lösung: 5)	Lösungsmittelsystem			Zahl der Extraktions- stufen 2)	gewonnene Raffinatphase	gewonnene Solventphase 3)
		Inhaltsstoffe der Solvent- phase von Beispiel	Kohlenwasserstoffphase Zusammensetzung (Volumenteile)	alkoholische Phase Zusammensetzung (Gemisch mit Wasser)			
98	71	Benzinkontakt Toluol (6 : 4)	1	90 Vol.-% Methanol	3,70	31	18 - 51 B = 0,21 G = 0 x = 0,15 N = 95,1
99	72	Benzinkontakt Xylol (6 : 4)	1	90 Vol.-% Methanol	5,00	8	5 - 8 B = 0,05 G = 0 x = 0,05 N = 99,2
100	73	Benzinkontakt Xylol (5 : 5)	1	80 Vol.-% Methanol	4,76	26	14 - 26 B = 0,14 G = 0 x = 0,57 N = 98,5
101	76	Heptanfraktion Benzol (10 : 1)	1	93,2 Vol.-% Methanol	1,18	16	9 - 16 B = 0,17 G = 0 x = 0,06 N = 95,4
102	77	Heptanfraktion Benzol (10 : 1)	1	93,2 Vol.-% Methanol	1,18	16	9 - 16 B = 0,13 G = 0 x = 0,56 N = 96,4
103	75	Heptanfraktion Benzol (8 : 2)	0,5	90 Vol.-% Methanol	0,65	16	8 - 16 B = 0,40 G = 0 x = 0,40 N = 89,2
104	78	Heptanfraktion Benzol (15 : 1)	1	90 Vol.-% Athanol	1,32	31	15 - 31 B = 1,44 G = 0 x = 0,02 N = 77,5
105	79	Heptanfraktion Benzol (10 : 1)	1	90 Vol.-% Athanol	1,10	26	13 - 26 B = 0,62 G = 0 x = 0,38 N = 86,5
106	82	Cyclopentan (5 : 5)	0,5	80 Vol.-% Methanol	2,5	26	14 - 26 B = 0,04 G = 0 x = 0,97 N = 98,0
107	80	Octanfraktion Benzol (10 : 1)	0,66	90 Vol.-% Methanol	1	26	14 - 26 B = 0,09 G = 0 x = 0,48 N = 97,8
108	81	Octanfraktion Cyclohexan (10 : 1)	0,50	80 Vol.-% Methanol	1,79	26	14 - 26 B = 0,11 G = 0 x = 0,49 N = 97,6
109	83	Octanfraktion Cyclohexan (10 : 1)	0,70	80 Vol.-% Methanol	2,50	26	14 - 26 B = 0,11 G = 0 x = 0,95 N = 97,4
110	82	Cyclopentan Benzol (7 : 3)	0,5	90 Vol.-% Methanol	1,25	26	14 - 26 B = 0,05 G = 0 x = 1,74 N = 97,5

2) 3) Siehe Fußnote zu
Tabelle 15) Die eingesetzte Lösung ist eine
Lösung der Inhaltsstoffe der ge-
nannten Solventphase in der glei-
chen Menge und Art des in der
Spalte "Kohlenwasserstoffphase"
angegebenen Lösungsmittels

Tabelle 8a Trennstufe B Trennung der Neutralstoffe von den Bitterstoffen

Beispiel Nr.	Brennstoffe Lösung (1)	Lösungsmittelsystem			Zahl der Extraktions- stufen	gewonnene Solventphase 2)	gewonnene Raffinatphase 2)
		Kohlenwasserstoffphase 6)	alkoholische Phase Zusammensetzung in (Volumenechte)	Neutralstoff Gehalt mit Wasser)			
110a	83c	1,554 (7 : 3)	90 Vol.-% Athanol	2,290	35	19 - 35 B = 0,02 g = 0,9 C = 0,00 g = 0,0 R = 0,05 g = 1,3 G = 0,00 g = 0,0	N = 0,01 g = 0,1 B = 9,82 g = 99,9 C = 0,01 g = 0,1 R = 19,56 g = 99,9 G = 0,02 g = 0,1
110b	83a	0,536 Octanfraktion Cyclohexan(10:1)	90 Vol.-% Athanol	0,800	23	13 - 23 B = 3,59 g = 98,7 C = 0,00 g = 0,0 R = 0,05 g = 1,3 G = 0,00 g = 0,0	N = 0,01 g = 0,1 B = 19,56 g = 99,9 C = 0,01 g = 0,1 R = 13,41 g = 99,7 G = 0,02 g = 0,1
110c	83b	0,808 Octanfraktion Cyclohexan(5:5)	90 Vol.-% Athanol	1,000	35	19 - 55 B = 2,13 g = 98,5 C = 0,03 g = 1,5 R = 0,00 g = 0,0 G = 0,00 g = 0,0	N = < 0,01 g = 0,1 B = 13,41 g = 99,7 C = 0,01 g = 0,1 R = 0,02 g = 0,1 G = 0,03 g = 0,1
110d	83c	0,045 Benzol	70 Vol.-% Methanol	0,500	45	25 - 45 B = 3,16 g = 99,7 C = 0,01 g = 0,3 R = 0,00 g = 0,0 G = 0,00 g = 0,0	N = < 0,01 g = 0,1 B = 17,48 g = 99,8 C = 0,03 g = 0,2 R = 8,52 g = 99,1 G = 0,07 g = 0,8
110e	83d	Benzol	70 Vol.-% Athanol	0,450	70	37 - 70 B = 1,45 g = 97,6 C = 0,04 g = 2,4 R = 0,00 g = 0,0 G = 0,00 g = 0,0	N = < 0,01 g = 0,1 B = 12,23 g = 99,8 C = 0,02 g = 0,2 R = 2,71 g = 98,8 G = 0,03 g = 0,1
110f	83e	Benzol	70 Vol.-% Athanol	0,180	70	37 - 70 B = 2,25 g = 97,8 C = 0,05 g = 2,2 R = 0,00 g = 0,0 G = 0,00 g = 0,0	N = < 0,01 g = 0,1 B = 12,23 g = 99,8 C = 0,02 g = 0,2 R = 2,71 g = 98,8 G = 0,03 g = 0,1
110g	83f	Benzol	70 Vol.-% Athanol	0,017	70	37 - 70 B = 0,75 g = 98,5 C = 0,11 g = 1,5 R = 0,00 g = 0,0 G = 0,00 g = 0,0	N = < 0,01 g = 0,1 B = 12,23 g = 99,8 C = 0,02 g = 0,2 R = 2,71 g = 98,8 G = 0,03 g = 0,1
110h	83h	Toluol	80 Vol.-% Athanol	0,300	65	35 - 65 B = 1,33 g = 98,2 C = 0,02 g = 1,8 R = 0,00 g = 0,0 G = 0,00 g = 0,0	N = < 0,01 g = 0,1 B = 8,77 g = 99,8 C = 0,01 g = 0,1 R = 2,71 g = 98,8 G = 0,02 g = 0,1
110i	83i	Xylol	80 Vol.-% Methanol	0,500	55	29 - 55 B = 2,41 g = 97,5 C = 0,06 g = 2,5 R = 0,00 g = 0,0 G = 0,00 g = 0,0	N = < 0,01 g = 0,1 B = 11,18 g = 99,3 C = 0,01 g = 0,1 R = 2,71 g = 98,4 G = 0,02 g = 0,1
110k	83k	Methylenchlorid	60 Vol.-% Methanol	1,500	70	37 - 70 B = 1,06 g = 95,9 C = 0,08 g = 4,1 R = 0,00 g = 0,0 G = 0,00 g = 0,0	N = < 0,01 g = 0,1 B = 11,18 g = 99,3 C = 0,01 g = 0,1 R = 2,71 g = 98,4 G = 0,02 g = 0,1
110l	83l	Methylenchlorid	60 Vol.-% Methanol	1,500	70	37 - 70 B = 6,12 g = 95,9 C = 0,26 g = 4,1 R = 0,00 g = 0,0 G = 0,00 g = 0,0	N = < 0,01 g = 0,1 B = 11,18 g = 99,3 C = 0,01 g = 0,1 R = 2,71 g = 98,4 G = 0,02 g = 0,1
110m	83m	Methylenchlorid	60 Vol.-% Methanol	2,000	70	37 - 70 B = 0,33 g = 97,1 C = 0,01 g = 2,9 R = 0,00 g = 0,0 G = 0,00 g = 0,0	N = < 0,01 g = 0,1 B = 1,97 g = 99,9 C = 0,00 g = 0,0 R = 0,00 g = 0,0

6) bzw. Halogenkohlenwasserstoffphase

Beispiel 111

870 g Preßhopfen Hallertauer mittelfrüh 1970 wurden aufgeteilt in 4 Stufen mit jeweils 217,7 g Hopfen und mit einem Gemisch bestehend aus 4354 ml Methanol und 86 ml n-Hexan extrahiert. Die Extraktion wurde nach dem Prinzip eines Karusselextraktors in der Weise durchgeführt, daß die 4,44 l Lösungsmittel mittels einer Pumpe nacheinander von der 1. Stufe bis zur 4. Stufe geschickt wurden, wobei der Feststoffgehalt in der Lösungsmittelfront laufend anstieg. Erhalten wurden schließlich 2,64 l Primäreextraktlösung, die 4,15 % Wasser und 10,8 Gew.-% Feststoff enthalten.

Der Feststoff wurde aus der Primäreextraktlösung abgetrennt. Aus der Primäreextraktlösung ließen sich durch Abdampfen des Lösungsmittels 79,06 g 100%igen Primäreextrakt gewinnen.

Beispiel 112

75,0 g des nach Beispiel 111 gewonnenen Primäreextraktes wurden mit Methanol unter Zusatz von 15 ml Hexanfraktion (Kp 67-69°C) gelöst und anschließend durch Zugabe von destilliertem Wasser ein Wassergehalt von 10 Vol.-% bezogen auf Methanol eingestellt. Auf diese Weise ergaben sich 625 g (= 721 ml) Lösung mit einem Feststoffgehalt von 12,0 Gew.-%

In eine Rotationsspaltrohrkolonne von 134 cm Länge und im Bereich des 100 cm langen Rotors von 4 mm lichter Weite wurden in Höhe des unteren Rotorendes 216 bis 232 ml Hexanfraktion (Kp 67-69°C) pro Stunde eindosiert. Die Hexanfraktion war zuvor mit 90 Vol.-% Methanol gesättigt worden. In Höhe des oberen Rotorendes wurden 310 bis 340 ml/h hexangesättigtes 90 Vol.-% Methanol eingespeist. Der Rotor der Kolonne wurde auf eine Drehzahl von 430 Upm eingestellt. Die Kolonne selbst wurde auf 15°C thermostatisiert.

In der ersten Stunde des Versuches wurden in die Mitte der Kolonne 224 ml Primäreextraktlösung (= 23,30 g Feststoff) eindosiert. Anschließend wurde die Dosierung der 12,0 %igen Primäreextraktlösung mit einer Rate von 124 - 128 ml/h (13,10 g/h Feststoff) fortgesetzt. Nach 1,5 Stunden erreichte der Extraktionsvorgang in der Kolonne ein stationäres Gleichgewicht, d.h. die Feststoffzufuhr mittels Primäreextraktlösung und die aus den Abscheidezonen an den Kolonnenenden abfließenden Feststoffmengen waren insgesamt praktisch gleich.

Aus der Tabelle 9 geht das Ergebnis dieser Extraktion hervor, wobei der Auslauf in Fraktionen gesammelt wurde und auf seinen Gehalt auf Neutral- bzw. Bitter- und Gerbstoffe analysiert wurde.

Tabelle 9

Zeit (h)	Neutralstoffe			Bitter- u. Gerb- stoffe			V_S/V_R	Gesamt- fest- stoff
	V_S (ml)	Fest- stoff (g)	Gew.-% α-Säure	V_R (ml)	Fest- stoff (g)	Gew.-% α-Säure		
1,5	247	1,06	4,33	430	13,22	26,80	0,58	14,28
2,5	273	1,49	4,18	450	12,29	30,14	0,61	13,78
3,5	292	1,35	1,18	455	11,534	28,68	0,64	12,88
4,5	248	1,47	0	405	11,303	30,18	0,61	12,78
	1060	5,37 = 10%	2,31	1740	48,34 = 90%	29,00	0,61	53,72 = 100%

- 49 -

Der Tabelle 11 ist zu entnehmen, daß bei kontinuierlicher Weiterführung der Extraktion nach ca. 4 Stunden der Gehalt an α -Säure und Bitterstoffen in der Neutralstoff-Fraktion vernachlässigbar klein wird und analytisch nicht mehr erfassbar ist. Nach 4,5 Stunden Versuchsdauer wurde die Extraktion abgebrochen.

Beispiel 113

1740 ml der alkoholisch-wässrigen Phase, welche nach der Extraktion in Beispiel 112 verbleibt und welche noch die Bitter- und Gerbstoffe enthält wurde durch Wasserzusatz auf ein Mischungsverhältnis von 80 Vol.-% Methanol und 20 Vol.-% Wasser gebracht.

Diese Lösung wurde in einer weiteren Rotationsspaltrohrkolonne gleichen Types wie in Beispiel 112 bei 15°C und bei einer Rotordrehzahl von 650 Upm in die Mitte der Kolonne eingespeist, wobei der Zulauf in der ersten Stunde 190 ml/h und danach etwa 131,3 ml/h betrug. Am Boden der Kolonne wurden durchschnittlich 838,8 ml/h eines Gemisches aus 7 Vol.-Teilen Hexan und 3 Vol.-Teilen Benzol, welches mit 80 Vol.-%igem wässrigen Methanol gesättigt war, zugeführt und am Kopf der Kolonne durchschnittlich 71 ml/h reines Methanol zudosiert.

Nach etwa 1,5 Stunden erreichte der Extraktionsvorgang in der Kolonne ein stationäres Gleichgewicht.

-50.

Es wurde im Mittel bei einem Volumenverhältnis von aufnehmender Phase V_S (Kohlenwasserstoff-Phase) zu abgebender Phase V_R (alkoholisch-wässrige Phase) von $= 4,37 = V_S/V_R$ gearbeitet.

Nach einer Laufzeit von 3,17 Stunden war die gesamte eingesetzte Lösung durchgesetzt.

Aus der aufnehmenden Phase V_S , welche die Bitterstoffe enthielt und aus der abgebenden Phase V_R , welche die Gerbstoffe enthielt, wurde unter verminderter Druck bei 40°C das Lösungsmittel abgezogen. Menge und Zusammensetzung der gewonnenen Gerb- und Bitterstoffe ergibt sich aus der folgenden Aufstellung:

a) Für die aufnehmende Phase V_S (Bitterstoff-Extraktlösung)
reiner Extrakt-100 %ig 19,17 g (= 35,7 % bez. auf eingesetzte Lösung)
Bitterstoffe 19,17 g (= 91,5 % bez. auf Bitterstoffextrakt), davon waren
Anteil an α -Säuren 9,43 g (= 49,2 % bez. auf Bitterstoffextrakt)

Neutralstoffe
Gerbstoffe

Spuren
keine nachweisbar

- 51 -

b) Für die abgebende Phas	V_R (Gerbstoff-Extraktlösung)
reiner Extrakt-100 %ig	29,17 g (= 60,3 % bez. auf eingesetzte Lösung)
Gerbstoffe	27,55 g (= 94,5 bez. auf Gerbstoffextrakt)
Bitterstoffe	1,62 g (= 5,5 g bez. auf Gerbstoffextrakt)

Für die Durchführung des Verfahrens bei Hintereinanderschaltung der Beispiele 112 und 113 ergibt sich damit folgendes Gesamtergebnis:

Für den Gehalt an Neutralstoffen im Neutralstoffextrakt:
praktisch vollständig im Extrakt enthalten.

Für den Gehalt an Bitterstoffen im Bitterstoffextrakt:

Gehalt im reinem Extrakt:	19,17 g
Gehalt im Neutralstoffextrakt:	0,23 g
Gehalt im Gerbstoffextrakt:	<u>1,62 g</u>
Gesamtgehalt:	21,02 g

d.h. im Bitterstoffextrakt sind ca. 94 % der in der Primärextraktlösung enthaltenen Bitterstoffe verblieben.

Für den Gehalt an Gerbstoffen im Gerbstoffextrakt:
praktisch vollständig im Extrakt enthalten.

Beispiel 114

- 51 -

40 kg Preßhopfen Hallertauer Nordbrauer 1970 wurden in vier Stufen à 10 kg Preßhopfen mit einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus 411,6 l Methanol und 8,4 l n-Hexan behandelt, wobei das Lösungsmittel innerhalb von 7 Stunden durch die vier Gefäße geleitet wurde. Dabei wurden 340 l Lösung gewonnen, die dann erneut in 4 Stufen durch jeweils 10 kg frischen Preßhopfen in der geschilderten Weise geleitet wurden. Anschließend wurden noch 80 l frisches Methanol nachgepumpt. Man erhielt 130 l Lösung, zusätzlich aus dem letzten Gefäß 60 l Lösung und aus dem vorletzten Gefäß 10 l Lösung. Die Primärextraktlösung bestand demnach aus 200 l Lösung mit einem Feststoffgehalt von 10,83%, was 18.049 kg entsprach. Der Wassergehalt ergab sich zu 3,6 %.

Die Primärextraktlösung wurde mit einer Rate von 7,50 l/h entsprechend 6,25 kg/h zusammen mit 0,55 kg/h Wasser in die Mitte einer insgesamt 5 m langen Siebboden-Pulsationskolonne mit einer Nennweite von 50 mm und einem Bodenabstand von 50 mm eindosiert. In den unteren Zulaufstutzen wurden 5,20 l/h ≈ 3,50 kg/h n-Hexan und in den oberen Zulaufstutzen 4,42 l/h ≈ 3,70 kg/h 90 Vol-% Methanol eingepumpt. Dies entspricht einem Volumenverhältnis von $\bar{V} = V_S/V_R = 0,41$. Der Stoffaustausch bei 15°C wurde durch eine Pulsation des Kolonneninhaltes mit einer Amplitude von 3 - 4 mm und einer Frequenz von 108 mm^{-1} bewirkt. Aus dem oberen Scheidegefäß ließen im stationären Zustand 5,10 l/h ≈ 3,45 kg/h Neutralstoffe (= 1.6) in n-Hexanolösung ab, während aus dem unteren Scheidegefäß 12,55 l/h ≈ 10,55 kg/h Bitter- und Gerbstoffe enthalten würden.

Die Bitterstoffe und Gerbstoffe wurden mit Wasser auf einen Methanolgehalt von 80 Vol-% eingestellt und mit einer Rate

von 13,83 l/h \approx 11,83 kg/h im oberen Drittel der Siebbodenkolonne 2, die insgesamt 9 m lang ist, eine Nennweite von 72,5 mm und einen Bodenabstand von 100 mm hat, eindosiert. Die leichte Phase, bestehend aus n-Hexan-Benzol (7 : 3 v/v), gesättigt mit 80 Vol-% Methanol wurde in der unteren Zulaufstation mit einer Rate von 67,80 l/h \approx 49,22 kg/h eingeleitet, während in den oberen Zulaufstutzen 5,53 l/h \approx 4,74 kg/h 80 Vol-% Methanol gesättigt mit n-Hexan-Benzol (7 : 3 v/v) eingepumpt wurden. Der Stoffaustausch wurde durch eine Pulsation mit einem Puls von 6 mm und einer Frequenz von 54 mm⁻¹ erzeugt. Aus dem unteren Sumpfteil liefen 18,00 l/h \approx 15,64 kg/h Gerbstoffe gelöst mit 80 Vol-% Methanol ab, während aus dem oberen Sumpfteil 69,17 l/h \approx 50,15 kg/h Bitterstoffe gelöst in Hexan-Benzol (7 : 3 v/v) die Kolonne verließen, d. h. es wurden mit einem Volumenverhältnis von $\mathfrak{f} = V_S/V_R = 3,84$ gearbeitet.

Die Bitterstoffe in n-Hexan-Benzol (7 : 3 v/v) werden entweder in einer dritten Kolonne mit 88 - 96 Vol-% Aethanol reextrahiert oder wie in Beispiel 113 nach bekannten Verfahren vom Lösungsmittel befreit.

Nach Abziehen der Lösungsmittel aus den einzelnen Fraktionen werden erhalten:

<u>Neutralstoffextrakt</u>	1,960 kg (= 10,86 % bez. auf Feststoffe im Primärextrakt)
davon Neutralstoffe	1,825 kg (= 93,11 % bez. auf Neutralstoff- extrakt)
Bitterstoffe	0,135 kg (= 6,89 % bez. auf Neutralstoff- extrakt)
in den Bitterstoffen sind enth. an α -Säuren	0,065 kg (= 3,32 % bez. auf Neutralstoff- extrakt)

- 54.

<u>Bitterstoffextrakt</u>	8,293 kg (= 45,94 % bez. auf Primärextrakt)
In den Bitterstoffen sind enth. an α -Säuren	4,432 kg (= 53,44 % bez. auf Bitterstoffextrakt)
Neutralstoff	0,01 %
Gerbstoffe nicht nachweisbar	
Bitterstoffe aus Bitterstoffextrakt	8,293 kg (= 96,50 % bez. auf Gesamt-bitterstoffe)
Bitterstoffe aus Neutralstoffextrakt	0,135 kg
Bitterstoffe aus Gerbstoffextrakt	0,166 kg
<hr/>	
Gesamt-Bitterstoffe	8,594 kg (= 47,61 % bez. auf Primärextrakt)
α -Säuren im Bitterstoffextrakt	4,432 kg (= 97,79 % der Gesamt- α -Säuren)
α -Säuren im Neutralstoffextrakt	0,065 kg
α -Säuren im Gerbstoffextrakt	0,035 kg
<hr/>	
Gesamte α -Säure	4,532 kg (= 25,11 % bez. auf Primärextrakt)
<u>Gerbstoffextrakt</u>	7,800 kg (= 43,22 % bez. auf Primärextrakt)
Gerbstoffe	7,634 kg (= 97,87 % bez. auf Gerbstoffextrakt)
Im Gerbstoffextrakt sind enth. an Bitterstoffen	(= 2,13 % bez. auf Gerbstoffextrakt) 0,166 kg
In diesen Bitterstoffen sind an α -Säure vorhanden	(= 0,45 % bez. auf Gerbstoffextrakt) 0,035 kg
<hr/>	

- 55 -

Aus diesen Daten geht hervor, daß analog zu den Beispielen 112 und 1-13 j de der drei Fraktionen mit einer Reinheit von mehr als 90 % gewonnen wurde.

Gesamtbilanz:

Primärextrakt	(100 %ig)	18,049 kg
Gesamtneutralstoffe	(100 %ig)	1,825 kg (= 10,11 % bez. auf Primärextrakt)
Gesamt-Bitterstoffe	(100 %ig)	8,594 kg (= 47,61 % bez. auf Primärextrakt)
Gesamtgerbstoffe	(100 %ig)	7,654 kg (= 42,41 % bez. auf Primärextrakt)
		18,073 kg (=100,13 % bez. auf Primärextrakt)

Der geringfügige Überschuß beruht auf kleinen Restwassergehalten.

Beispiel 115

Zur Durchführung einer Brauversuchsreihe wurden 68 l Wurderwürze aus einer gewerblichen Brauerei verwendet. Durch Verdünnen mit 32 l Wasser wurden 100 l Würze mit einem Extraktgehalt von 12 % erhalten. Vier Teilmengen zu je 25 l der so hergestellten Würze wurden unter gleichen Bedingungen mit Hopfen bzw. daraus hergestellten Hopfenextrakten gekocht. Anschließend wurden diese vier gehopften Würzen auf gleichartige Weise verarbeitet. Sie wurden

- 56.

filtriert, mit untergäriger Brauereihefe bei 5 - 9°C vergoren, die Biere vier Wochen bei 1°C gelagert, unter Druck filtriert und auf Flaschen abgefüllt. Die jeweilige Hopfen- bzw. Extraktmenge wurde so gewählt, daß mit jeder Hopfung die gleiche Menge an Gesamtweichharzen in die Würze gelangte. Im einzelnen wurden folgende Mengen zugesetzt:

Sud I 50 g Hopfen, Sorte Hallertauer Mittelfrüher 1970
 Sud II 6,76 g Neutralstoffextrakt
 Sud III 6,92 g Bitterstoffextrakt
 Sud IV 6,92 g Bitterstoffextrakt
 10,40 g Gerbstoffextrakt

Die Bitterstoffgehalte der fertigen Biere waren erwartungsgemäß unterschiedlich. Auch Schaumhaltbarkeit und Trübungsstabilität waren nicht einheitlich. Die Extraktbiere wiesen einen stabileren Schaum und etwas geringere Trübungsstabilität auf als das Hopfenbier. Andere wichtige Analysendaten der Biere, wie Vergärungsgrad, Extraktgehalt, Alkoholgehalt und CO₂-Gehalt stimmten jedoch weitgehend überein, so daß ihre organoleptische Vergleichbarkeit gesichert war. Die geschmackliche Bewertung der Biere durch 6 ausgewählte Prüfer ergab folgende Beurteilungen:

I Hopfenbier

schwaches Hopfenaroma
 mittlere, leicht nachhängende Bittere

II Neutralstoff-Bier

feines, ausgeprägtes Hopfenaroma
 reine, sehr schwache Bittere

- 57 -

III Bitterstoff-Bier

kein Hopfenaroma

kräftige, nichtnachhängende Bittere

IV Bitterstoff-Gerbstoff-Bier

kein Hopfenaroma, aber kräftiger, biertypischer Geruch

sehr kräftige, nachhängende Bittere

Diese Ergebnisse zeigen eine starke Differenzierung des Biergeschmacks bei den Extraktbieren. Gleichzeitig wird deutlich, daß Aroma und Bittere der Biere je nach verwendetem Extrakt unabhängig voneinander zu beeinflussen sind.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Trennung der brautechnisch wesentlichen Inhaltsstoffe des Hopfens, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Neutral-, Bitter- und Gerbstoffe enthaltende Hopfenextraktlösung, welche als Primäreextraktlösung bezeichnet wird, zur Gewinnung der Neutralstoffe, der Bitterstoffe und der Gerbstoffe mindestens zwei aufeinanderfolgenden Flüssig-Flüssig-Extraktionen unterwirft, wobei entweder die Gerbstoffe oder die Neutralstoffe abgetrennt werden und die nach dieser ersten Extraktionsstufe verbleibende Lösung von Neutral- und Bitterstoffen bzw. Gerb- und Bitterstoffen einer weiteren Extraktionsstufe zur Auftrennung in die Komponenten unterworfen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Primäreextraktlösung eine Lösung der Inhaltsstoffe des Hopfens in Alkohol bzw. Alkohol-Wasser-Gemische in Benzol oder Alkylbenzolen oder in Halogenkohlenwasserstoffen einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als alkoholisch-wässrige Primäreextraktlösung eine methanolisch-wässrige oder eine äthanolisch-wässrige Lösung eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, daß die alkoholisch-wässrige Primäreextraktlösung einen Wassergehalt von ca. 5 - 30 Vol.-% enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Primäreextraktlösung eine Lösung der Inhaltsstoffe des Hopfens in Benzol einsetzt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Primäreextraktlösung eine Lösung der Inhaltsstoffe des Hopfens in Methylenechlorid einsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Primäreextraktlösung zwei aufeinanderfolgenden Flüssig-Flüssig-Extraktionen unterwirft, wobei in einer Extraktionsstufe A die Neutral- und Bitterstoffe von den Gerbstoffen abgetrennt werden und in einer Extraktionsstufe B die Neutralstoffe und die Bitterstoffe getrennt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Primäreextraktlösung eine alkoholische oder alkoholisch-wässrige Lösung verwendet, welche der Extraktionsstufe A unterworfen wird, wobei als Extraktionsmittel 1 aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 oder 8 Kohlenstoffatomen und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe des Benzols und alkyl-substituierte Benzolderivate Verwendung finden, so daß die Neutral- und Bitterstoffe in die Kohlenwasserstoffphase extrahiert werden und die Gerbstoffe in der alkoholisch-wässrigen Phase verbleiben und weiterhin den Extrakt aus dieser Extraktionsstufe A der Extraktionsstufe B unterwirft, wobei als Extraktionsmittel 2 beispielsweise Gemische von niederen aliphatischen Alkoholen und Wasser Verwendung finden, so daß die Bitterstoffe in die alkoholisch-wässrige Phase extrahiert werden und die Neutralstoffe in der Kohlenwasserstoffphase verbleiben.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß in der Extraktionsstufe A der Wassergehalt der alkoholisch-wässrigen Phase auf ca. 10 bis 30 Vol.-% und den Gehalt des Extraktionsmittels 1 an aromatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen auf ca. 10 bis 60 Vol.-% beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumenverhältnis von Extraktionsmittel 1 zur alkoholisch-wässrigen Phase im Bereich von ca. 1 bis 10 liegt.

11. Verfahren nach Anspruch 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet daß die in der Extraktionsstufe B zur Extraktions eing

- 60 .

setzte Kohlenwasserstoffphase einen Gehalt an cycloaliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen aufweist, der unter ca. 40 Vol.-% liegt und der Wassergehalt des Extraktionsmittels 2 im Bereich von ca. 10 bis 30 Vol.-% liegt.

12. Verfahren nach Anspruch 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Extraktionsstufe B eingesetzte Kohlenwasserstoffphase ca. 0 bis 30 Vol.-% an cycloaliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen enthält und der Wassergehalt des Extraktionsmittels 2 ca. 10 bis 20 Vol.-% beträgt.

13. Verfahren nach Anspruch 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumenverhältnis von Kohlenwasserstoffphase zu Extraktionsmittel 2 im Bereich von ca. 0,1 bis 1,0 liegt.

14. Verfahren nach Anspruch 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumenverhältnis von Kohlenwasserstoffphase zur alkoholisch-wässrigen Phase in der Extraktionsstufe B gegenüber der Extraktionsstufe A auf mindestens die Hälfte bis ein Drittel vermindert wird.

15. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Extraktionsmittel für die Extraktionsstufe A anstelle von Kohlenwasserstoffen Halogenkohlenwasserstoffe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und bis zu 3 Halogenatomen eingesetzt werden.

- 61 .

16. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Primärextraktlösung eine Lösung der Inhaltsstoffe des Hopfens in Benzol oder Alkylbenzolen oder Halogenkohlenwasserstoffen verwendet, welche der Extraktionsstufe A unterworfen wird, wobei als Extraktionsmittel aliphatische Alkohole mit 1 - 3 Kohlenstoffatomen oder Gemische dieser Alkohole mit Wasser Verwendung finden, so daß die Neutral- und Bitterstoffe in der Kohlenwasserstoff- bzw. Halogenkohlenwasserstoffphase verbleiben und die Gerbstoffe in die alkoholisch-wässrige Phase extrahiert werden und weiterhin das Neutral- und Bitterstoffe enthaltende Raffinat aus der Extraktionsstufe A der Extraktionsstufe B unterwirft, wobei als Extraktionsmittel 2 Gemische von niederen aliphatischen Alkohol und Wasser Verwendung finden, so daß die Bitterstoffe in die alkoholisch-wässrige Phase extrahiert werden und die Neutralstoffe in der Kohlenwasserstoff- bzw. Halogenkohlenwasserstoffphase verbleiben.

- 64 .

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Extraktionsmittel für die Extraktionsstufe A Methanol-Wasser-Gemische mit einem Wassergehalt von 10 bis 40 Vol-Verwendung finden.

18. Verfahren nach Anspruch 16 und 17, dadurch gekennzeichnet, daß in der Extraktionsstufe A das Volumenverhältnis von Kohlenwasserstoffphase zu alkoholisch-wässriger Phase im Bereich von ca. 1 bis 10 bzw. das Verhältnis von Halogenkohlenwasserstoffphase zu alkoholisch-wässriger Phase im Bereich von ca. 0,1 bis 2 liegt.

19. Verfahren nach Anspruch 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Extraktionsstufe B eingesetzte Kohlenwasserstoffphase einen Gehalt an cycloaliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen aufweist, der unter ca. 40 Vol.-% liegt und der Wassergehalt des Extraktionsmittels 2 im Bereich von ca. 10 bis 30 Vol-% liegt.

20. Verfahren nach Anspruch 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumenverhältnis von Kohlenwasserstoffphase zu Extraktionsmittel 2 im Bereich von ca. 0,1 bis 1,0 liegt.

21. Verfahren nach Anspruch 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Extraktionsstufe B eingesetzte Halogenkohlenwasserstoffphase Methylchlorid darstellt und als Extraktionsmittel 2 ein Methanol-Wasser-Gemisch mit einem Wassergehalt von 30 - 40 Vol.-Verwendung findet.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumenverhältnis von Halogenkohlenwasserstoffphase zum Extraktionsmittel 2 im Bereich von ca. 0,05 bis 0,2 liegt.

23. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß aus der Primärextraktlösung in einer Extraktionsstufe C die Neutralstoffe von den Bitter- und Gerbstoffen abgetrennt werden und in der Extraktionsstufe D die Gerbstoffe und die Bitterstoffe getrennt werden.

- 63 .

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß man als Primäreextraktlösung eine alkoholisch-wässrige Lösung verwendet, welche der Extraktionsstufe C unterworfen wird, wobei als Extraktionsmittel 3 aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe des Benzols und alkyl-substituierte Benzolderivate Verwendung finden, so daß die Neutralstoffe in die Kohlenwasserstoffphase extrahiert werden und die Bitter- und Gerbstoffe in der alkoholisch-wässrigen Phase verbleiben und weiterhin die nach der Extraktionsstufe C verbleibende alkoholisch-wässrige Phase danach entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren der Extraktionsstufe D unterworfen wird, wobei als Extraktionsmittel 4 aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe des Benzols und alkyl-substituierte Benzolderivate Verwendung finden, so daß die Bitterstoffe in die Kohlenwasserstoffphase extrahiert werden und die Gerbstoffe in der alkoholisch-wässrigen Phase verbleiben.

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß in der Extraktionsstufe C der Wassergehalt der Primäreextraktlösung ca. 5 bis 30 Vol.-% beträgt.

26. Verfahren nach Anspruch 24 und 25 dadurch gekennzeichnet, daß das Volumenverhältnis von Extraktionsmittel 3 zur alkoholisch-wässrigen Phase im Bereich von ca. 0,1 bis 1 liegt.

27. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß man als Primäreextraktlösung eine Lösung der Inhaltstoffe des Hopfens in Benzol oder Alkylbenzolen oder Halogenkohlenwasserstoffen verwendet, welche der Extraktionsstufe C unterworfen sind,

wobei als Extraktionsmittel aliphatische Alkohole mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen bzw. Gemische dieser Alkohole mit Wasser Verwendung finden, so daß die Neutralstoffe in der Kohlenwasserstoffphase bzw. Halogenkohlenwasserstoffphase verbleiben und die Bitter- und Gerbstoffe in die alkoholisch-wässrige Phase extrahiert werden und weiterhin den Gerb- und Bitterstoffe enthaltende Extrakt aus der Extraktionsstufe C der Extraktionsstufe D unterwirft, wobei als Extraktionsmittel 4 aliphatische Kohlenwasserstoffe, mit 5 - 10 Kohlenstoffatomen und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 - 8 Kohlenstoffatomen und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe des Benzols und Alkyl-substituierter Benzolderivate Verwendung finden, so daß die Bitterstoffe in die Kohlenwasserstoffphase extrahiert werden und die Gerbstoffe in der alkoholisch-wässrigen Phase verbleiben.

28. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß als Extraktionsmittel für die Extraktionsstufe C ein Methanol-Wasser-Gemisch mit einem Wassergehalt von 10 - 40 Vol.-% eingesetzt wird.

29. Verfahren nach Anspruch 27 und 28, dadurch gekennzeichnet, daß als Primärextraktlösung eine Lösung mit einem Halogenkohlenwasserstoff vorliegt und das Volumenverhältnis von Halogenkohlenwasserstoffphase zur alkoholisch-wässrigen Phase im Bereich von 0,1 - 0,4 liegt.

30. Verfahren nach Anspruch 24 und 27, dadurch gekennzeichnet, daß die in Extraktionsstufe D eingesetzte alkoholisch-wässrige Phase einen Wassergehalt von ca. 10 bis 40 Vol.-% aufweist und die als Extraktionsmittel eingesetzte Kohlenwasserstoffphase einen Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen im Bereich von ca. 0 und 90 Vol.-% aufweist.

31. Verfahren nach Anspruch 24 und 27 dadurch gekennzeichnet, daß das Volumenverhältnis von Extraktionsmittel 4 zur alkoholisch-wässrigen Phase im Bereich von ca. 1 und 10 liegt.

32. Verfahren nach Anspruch 24 und 27, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumenverhältnis von Kohlenwasserstoffphase zur alkoholisch-wässrigen Phase in der Extraktionsstufe D gegenüber der Extraktionsstufe C um mindestens das ca. fünf- bis zwanzigfache erhöht wird.

33. Verwendung der nach Anspruch 1 bis 32 erhaltenen Extrakte zur Bereitung von Bier.

34. Extrakte der Neutralstoffe, der Bitterstoffe und der Gerbstoffe, welche nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 31 hergestellt wurden.

2350633

C12C 9-02 AT: 09.10.1973 OT: 17.04.1975

Sch

- 67 -

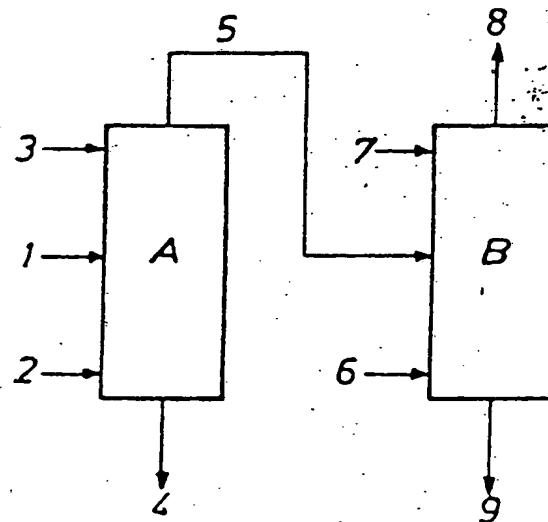


FIG. 1

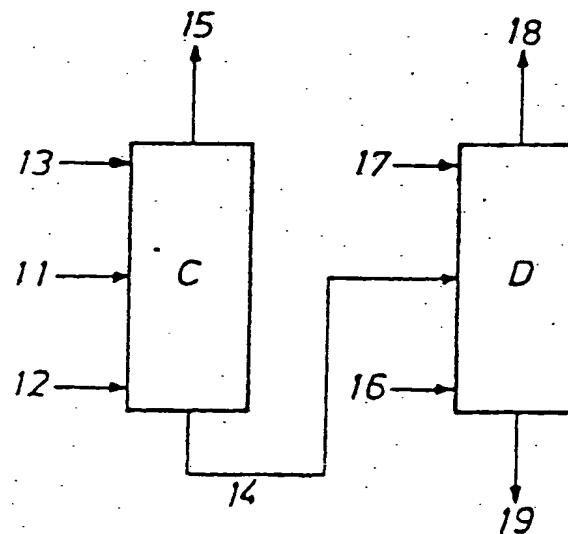


FIG. 2

HR 39-I

509816 / 0549

ORIGINAL INSPECTED

- 66 -

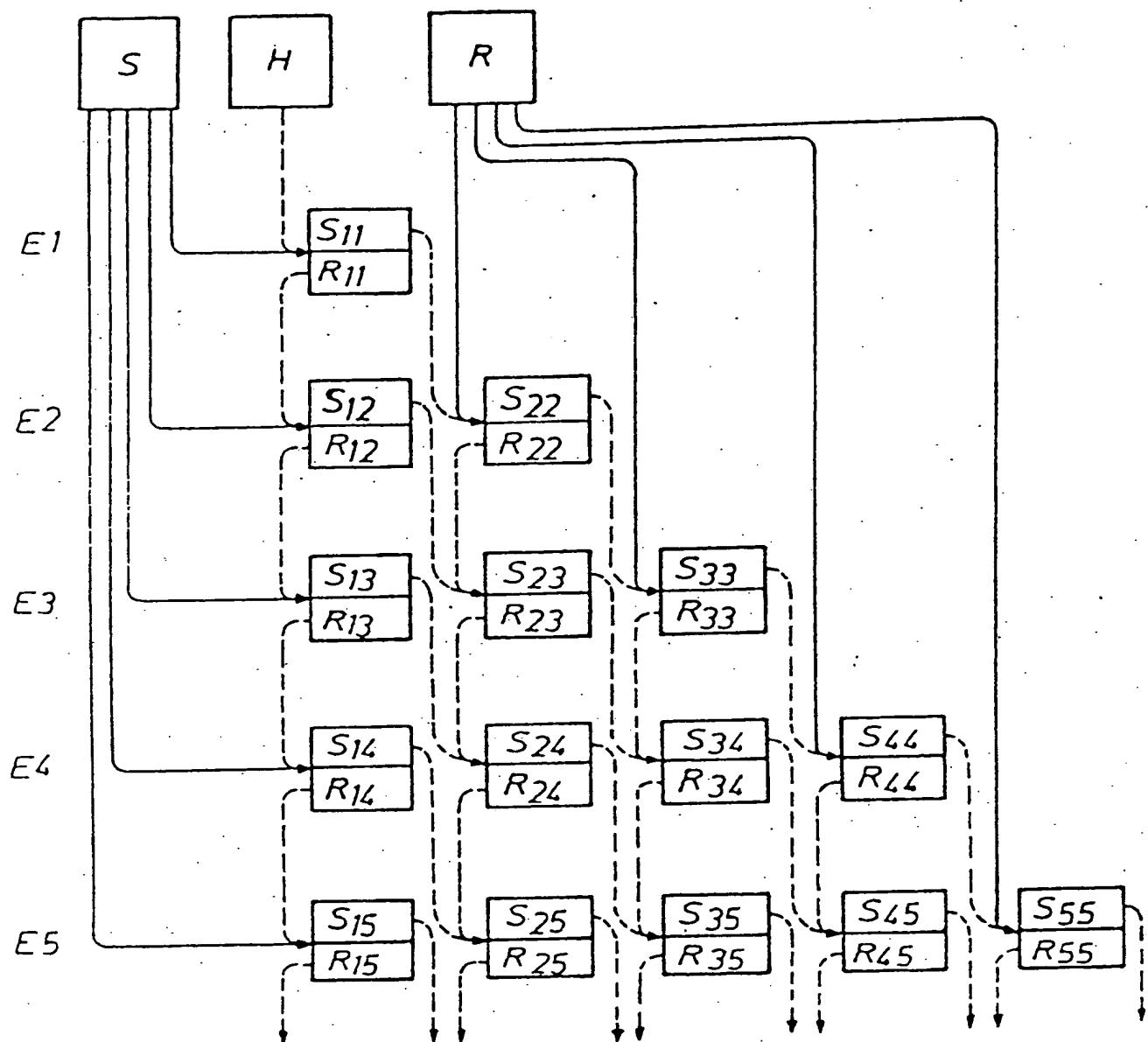


FIG. 3